

PASTE COMPOSITION, ELECTRONIC PARTS AND CERAMIC GREEN SHEET AND METHOD OF MANUFACTURING MULTILAYER CERAMIC BOARD

Publication number: JP2001155543

Publication date: 2001-06-08

Inventor: KUBOTA MASAHIRO

Applicant: MURATA MANUFACTURING CO

Classification:

- international: *H05K3/46; C04B35/00; C04B35/495; C08K3/00; C08K5/20; C08L101/02; H01B1/22; H05K3/46; C04B35/00; C04B35/495; C08K3/00; C08K5/00; C08L101/00; H01B1/22; (IPC1-7): H01B1/22; C04B35/495; C08K3/00; C08K5/20; C08L101/02; H05K3/46*

- European:

Application number: JP19990335541 19991126

Priority number(s): JP19990335541 19991126

Report a data error here

Abstract of JP2001155543

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a paste composition inhibiting gelatinization, and superior in the storage stability. **SOLUTION:** In this paste composition prepared by mixing an organic binder including an organic high molecular compound having an acid functional group, and the inorganic powder including polyvalent metal or its compound, a compound having an amide structure is further included. An amide position in the compound having the amide structure exhibits a remarkably high bonding strength with the polyvalent metallic ion in comparison with the acid functional group (in particular, carboxyl group) of the organic binder, whereby the polyvalent metallic ion and the compound having the amide structure eluted into a solution part of the paste composition are reacted first, and inhibit the ionic crosslinking of an anion of the organic high molecular compound and the polyvalent metallic ion as well as the formation of its three-dimensional network, which inhibits the gelatinization. A photosensitive organic component is further preferably included for the patterning by lithographic technique.

Data supplied from the esp@cenet database - Worldwide

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開2001-155543

(P2001-155543A)

(43) 公開日 平成13年6月8日(2001.6.8)

(51) Int.Cl. ⁷	識別記号	F I	テーマコード*(参考)
H 0 1 B 1/22		H 0 1 B 1/22	A 4 G 0 3 0
C 0 4 B 35/495		C 0 8 K 3/00	4 J 0 0 2
C 0 8 K 3/00		5/20	5 E 3 4 6
5/20		C 0 8 L 101/02	5 G 3 0 1
C 0 8 L 101/02		H 0 5 K 3/46	T
審査請求 未請求 請求項の数30 O L (全 22 頁) 最終頁に続く			

(21) 出願番号 特願平11-335541

(22) 出願日 平成11年11月26日(1999.11.26)

(71) 出願人 000006231

株式会社村田製作所

京都府長岡京市天神二丁目26番10号

(72) 発明者 久保田 正博

京都府長岡京市天神二丁目26番10号 株式

会社村田製作所内

(74) 代理人 100085143

弁理士 小柴 雅昭 (外1名)

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 ベースト組成物、電子部品およびセラミックグリーンシート、ならびに多層セラミック基板の製造方法

(57) 【要約】

【課題】 ゲル化を抑制して保存安定性に優れたベースト組成物を提供する。

【解決手段】 酸性官能基を有する有機高分子化合物を含む有機バインダ、および多価金属またはその化合物を含む無機粉末を混合してなるペースト組成物において、さらにアミド構造を持つ化合物を含有させる。アミド構造を有する化合物中のアミド部位は、有機バインダの酸性官能基（特にカルボキシル基）に比べて、多価金属イオンとの結合力が際立って強く、したがって、ペースト組成物の溶液部分に溶出した多価金属イオンとアミド構造を有する化合物とが先に反応して、有機高分子化合物のアニオンと多価金属イオンとのイオン架橋およびその3次元ネットワーク形成を妨げることによって、ゲル化を抑制しようとするものである。フォトリソグラフィ技術によるパターンニングを可能とするため、さらに感光性有機成分を含有させることが好ましい。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 酸性官能基を有する有機高分子化合物を含む有機バインダと、

多価金属またはその化合物を含む無機粉末と、
アミド構造を持つ化合物とを含む、ペースト組成物。

【請求項2】 前記アミド構造を持つ化合物は、モノアミド化合物である、請求項1に記載のペースト組成物。

【請求項3】 前記アミド構造を持つ化合物は、脂肪酸アミドである、請求項1または2に記載のペースト組成物。

【請求項4】 前記アミド構造を持つ化合物は、飽和脂肪酸アミドである、請求項3に記載のペースト組成物。

【請求項5】 前記アミド構造を持つ化合物は、当該ペースト組成物中において、0.03重量%~0.5重量%含有する、請求項1ないし4のいずれかに記載のペースト組成物。

【請求項6】 さらに感光性有機成分を含む、請求項1ないし5のいずれかに記載のペースト組成物。

【請求項7】 前記酸性官能基を有する有機高分子化合物は、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体である、請求項1ないし6のいずれかに記載のペースト組成物。

【請求項8】 前記無機粉末は、多価金属またはその化合物を含む、導電性金属粉末または導電性金属粉末とガラス粉末との混合物である、請求項1ないし7のいずれかに記載のペースト組成物。

【請求項9】 前記導電性金属粉末は、金、銀、銅、白金、アルミニウム、パラジウム、ニッケル、モリブデンおよびタングステンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む粉末である、請求項8に記載のペースト組成物。

【請求項10】 前記無機粉末は、多価金属またはその化合物を含有する、ガラス粉末および/またはセラミック粉末である、請求項1ないし7のいずれかに記載のペースト組成物。

【請求項11】 さらにモノオール化合物を含む、請求項1ないし10のいずれかに記載のペースト組成物。

【請求項12】 さらに前記有機高分子化合物のアニオンを吸着する性質を有するアニオン吸着性物質を含む、請求項1ないし11のいずれかに記載のペースト組成物。

【請求項13】 さらにチクソ剤を含む、請求項1ないし12のいずれかに記載のペースト組成物。

【請求項14】 基体と、請求項1ないし13のいずれかに記載のペースト組成物を、前記基体上に付与し、次いで焼成することによって得られた、機能材料膜とを備える、電子部品。

【請求項15】 基体と、請求項6に記載のペースト組成物を、前記基体上に付与し、フォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングし、次いで焼成することによって

得られた、機能材料膜とを備える、電子部品。

【請求項16】 請求項1ないし13のいずれかに記載のペースト組成物を焼成することによって得られた層を備える、電子部品。

【請求項17】 酸性官能基を有する有機高分子化合物を含む有機バインダと、
多価金属を含有したセラミック粉末および/またはガラス粉末と、
アミド構造を持つ化合物とを含むスラリーを、シート状に成形することによって得られた、セラミックグリーンシート。

【請求項18】 前記アミド構造を持つ化合物は、モノアミド化合物である、請求項17に記載のセラミックグリーンシート。

【請求項19】 前記アミド構造を持つ化合物は、脂肪酸アミドである、請求項17または18に記載のセラミックグリーンシート。

【請求項20】 前記アミド構造を持つ化合物は、飽和脂肪酸アミドである、請求項19に記載のセラミックグリーンシート。

【請求項21】 前記アミド構造を持つ化合物は、前記スラリー中において、0.03重量%~0.5重量%含有する、請求項17ないし20のいずれかに記載のセラミックグリーンシート。

【請求項22】 前記酸性官能基を有する有機高分子化合物は、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体である、請求項17ないし21のいずれかに記載のセラミックグリーンシート。

【請求項23】 前記セラミック粉末および/またはガラス粉末は、ホウ素、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、鉛、ビスマス、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、クロム、ストロンチウムおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種が多価金属および/またはその酸化物を含む、請求項17ないし22のいずれかに記載のセラミックグリーンシート。

【請求項24】 前記スラリーは、さらに感光性有機成分を含む、請求項17ないし23のいずれかに記載のセラミックグリーンシート。

【請求項25】 前記スラリーは、さらにモノオール化合物を含む、請求項17ないし24のいずれかに記載のセラミックグリーンシート。

【請求項26】 前記スラリーは、さらに前記有機高分子化合物のアニオンを吸着する性質を有するアニオン吸着性物質を含む、請求項17ないし25のいずれかに記載のセラミックグリーンシート。

【請求項27】 前記スラリーは、さらにチクソ剤を含む、請求項17ないし26のいずれかに記載のセラミックグリーンシート。

【請求項28】 請求項17ないし27のいずれかに記載のセラミックグリーンシートを焼成してなるセラミック

ク層を備える、電子部品。

【請求項29】 請求項17ないし27のいずれかに記載の複数のセラミックグリーンシートを用意する工程と、

前記セラミックグリーンシートの特定のものに貫通孔を設ける工程と、

前記貫通孔内に導体ペーストを付与することによってバイアホール導体を形成する工程と、

前記バイアホール導体に接続されるように前記セラミックグリーンシート上に導体ペーストを付与することによって導体膜を形成する工程と、

前記バイアホール導体が形成された前記セラミックグリーンシートを含む複数の前記セラミックグリーンシートを積層することによって生の積層体を作製する工程と、前記生の積層体を焼成する工程とを備える、多層セラミック基板の製造方法。

【請求項30】 請求項24に記載の複数のセラミックグリーンシートを用意する工程と、

前記セラミックグリーンシートの特定のものにフォトリソグラフィ技術を用いて貫通孔を設ける工程と、

前記貫通孔内に導体ペーストを付与することによってバイアホール導体を形成する工程と、

前記バイアホール導体に接続されるように前記セラミックグリーンシート上に導体ペーストを付与することによって導体膜を形成する工程と、

前記バイアホール導体が形成された前記セラミックグリーンシートを含む複数の前記セラミックグリーンシートを積層することによって生の積層体を作製する工程と、前記生の積層体を焼成する工程とを備える、多層セラミック基板の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】この発明は、無機粉末を含むペースト組成物およびセラミックグリーンシート、これらを用いて製造される電子部品、ならびに、多層セラミック基板の製造方法に関するもので、特に、ペースト組成物またはセラミックグリーンシートを得るためのスラリーにおけるゲル化を抑制するための改良に関するものである。

【0002】

【従来の技術】携帯端末機器やコンピュータ等の電子機器中に内蔵される回路基板において、その回路基板としての機能を発揮させるためには、基板内にパターンニングされた導体膜やバイアホール導体等の配線導体を形成する必要がある。しかも、近年にあっては、高周波電子機器の高密度化や高速信号化に伴って、これら電子機器に備える回路基板中の導体膜やバイアホール導体等の配線導体は、微細かつ高精度であることが求められている。

【0003】上述した高周波電子機器に備える回路基板のような高周波電子部品において、導体膜を形成するた

め、一般に、鉄または銅等の多価金属からなる導電性金属粉末と有機バインダおよび有機溶媒からなる有機ビヒクルとを混合した導体ペーストを用い、これを絶縁性基体上に、所望のパターンをもって付与し、次いで乾燥した後、焼成するといった方法が用いられている。

【0004】ここで、パターンニングされた導体膜の形成は、スクリーン印刷法によるのが通常であるが、この方法で形成した導体膜の場合には、その配線幅および配線間ピッチをより狭くしようとしても、50μm程度とするのが限界である。

【0005】これに対して、特開平5-287221号公報、特開平8-227153号公報等には、感光性導体ペーストを用いたフォトリソグラフィ技術による微細厚膜配線の形成方法が提案されている。この方法においては、導電性金属粉末、側鎖にカルボキシル基およびエチレン性不飽和基を有するアクリル系共重合体、光反応性化合物、光重合開始剤等からなる感光性導体ペーストを絶縁性基体上に塗布し、これを乾燥した後、フォトリソグラフィ技術に基づいてパターンニングすることが行なわれる。

【0006】他方、バイアホール導体は、一般に、有機ビヒクル中にガラス等の絶縁性無機粉末を混合してなる絶縁体ペースト組成物を所定のスクリーンマスクを介して印刷することによって、バイアホール用の貫通孔が形成された絶縁体ペースト膜を形成した後、バイアホール用の貫通孔内に導体ペースト組成物を充填し、これを焼成するといった方法で形成されている。

【0007】しかしながら、上述の方法では、スクリーン印刷によるにじみやかすれ等により、せいぜい直径200μmのバイアホール用貫通孔を作るのが限界である。

【0008】これに対して、特開平6-283846号公報には、絶縁体ペースト組成物に対して感光性有機成分をさらに混合して得られた感光性ペースト組成物を用い、フォトリソグラフィ技術によって微細なバイアホール用貫通孔を形成するといった方法が提案されている。

【0009】また、高周波モジュール用基板やハイブリッドIC用基板に代表される多層セラミック基板についても、これをより多機能化、高密度化、高性能化するためには、配線を高密度に施すことが有効である。そして、特に多層セラミック基板にあっては、多層セラミック基板内に高精度の受動部品を内蔵することも、より多機能化、高密度化、高性能化のために有効である。

【0010】上述したように受動部品を内蔵する多層セラミック基板を製造するための方法が、たとえば特開平9-92983号公報に記載されている。この公報では、インダクタやコンデンサ等の受動部品を内蔵した多層セラミック基板を製造するため、絶縁性、誘電性、磁性等の様々な特性をそれぞれ有する複数種類のセラミックグリーンシートを用いて、多層セラミック基板内部に

部分的にインダクタやコンデンサを形成する方法が開示されている。

【0011】また、多層セラミック基板の多機能化、高密度化、高性能化のためには、前述したセラミックグリーンシートに、必要に応じて、微細なバイアホール導体を設けなければならない。セラミックグリーンシートにバイアホール導体を設けるために貫通孔を形成する方法としては、従来から金型によって打ち抜く方法が一般的である。

【0012】しかしながら、上述の打ち抜く方法では、セラミックグリーンシートに力学的負荷をかけて加工するため、貫通孔をより小径にしようとしても、せいぜい直径100 μ m程度とするのが限界である。

【0013】これに対して、より微細なバイアホールのための貫通孔を形成する方法として、たとえば、特開平10-279364号公報には、フォトリソグラフィ技術によるバイアホール用貫通孔の形成方法が開示されている。この方法は、感光性樹脂とセラミック粉末とを混合してなる感光性スラリーをシート状に成形して感光性セラミックグリーンシートを作製し、これにフォトマスクを介して紫外光等の活性光線を用いて露光した後に現像処理を施すといった工程を経て、微細なバイアホール用貫通孔を形成するというものである。

【0014】

【発明が解決しようとする課題】近年、感光性ペーストまたは感光性スラリーを用いたフォトリソグラフィ技術においては、環境への配慮から、水またはアルカリ水溶液による現像が可能であることが望まれている。

【0015】そのため、感光性ペーストまたは感光性スラリーにおいては、プロトン遊離する性質のあるカルボキシル基やヒドロキシル基等の酸性官能基を側鎖に導入した有機高分子化合物を含む有機バインダが用いられている。

【0016】しかしながら、感光性ペーストまたは感光性スラリーを調製するため、上述のような酸性官能基を有する有機高分子化合物を含む有機バインダに、ガラス粉末やセラミック粉末等の多価金属もしくはその酸化物を含有する粉末を加えると、このような粉末から溶出した多価金属イオンと、プロトン遊離後に生成される有機高分子化合物のアニオンとがイオン架橋し、3次元的なネットワークを形成することによってゲル化が発生することが判明した。

【0017】このようにゲル化が生じた不均一なペーストまたはスラリーは、加工性が低く、そのため、適正なパターンをもつての塗布、均一な厚みでのシート成形、さらには微細な貫通孔の形成等を困難にする。また、塗布された感光性ペースト膜に対する現像が不安定になるという問題も引き起こす。また、不均一なスラリーをもって成形されたセラミックグリーンシートを用いてセラミック基板等の電子部品を作製しようすると、その焼

成時にクラックが入る等の理由で、結果として力学的に脆いセラミック基板等の電子部品しか得られない。

【0018】なお、ゲル化を防止する方法として、たとえば特開平9-218509号公報ではリン酸等のリン含有化合物を、特開平9-218508号公報ではベンゾトリアゾール等のアゾール構造を持つ化合物を、特開平9-222723号公報では酢酸等のカルボキシル基を有する有機化合物を、それぞれ、ゲル化抑制剤として感光性ペーストに含有させることが開示されている。

【0019】しかしながら、これらの方法は、感光性ペーストがゲル化するまでの時間を若干長くするにすぎないため、感光性ペーストの実用上の困難さは実質的に解消されていない。

【0020】また、特開平10-171107号公報では、有機溶剤として、3-メチル-3-メトキシブタノールを使用することによってゲル化を防止できるとしている。しかしながら、3-メチル-3-メトキシブタノールは沸点が174℃と低いため、塗布後の感光性ペーストを乾燥させたときに有機溶剤成分が完全に蒸発してしまい、ゲル化防止の効果がなくなる。その結果、乾燥状態のペースト中でもゲル化と似たような現象、すなわちイオン架橋による3次元ネットワークが形成されて実質的な分子量が高くなるという現象が起こって、未露光部が現像液に溶出しなくなる、等の問題が生じることがある。

【0021】なお、上述した種々の問題は、そのいくつかについては、感光性ペーストまたは感光性スラリーに特有のものであるが、このような感光性特有の問題を除けば、酸性官能基を有する有機高分子化合物を含む有機バインダを含有するペーストまたはスラリー全般に当てはまるものである。

【0022】そこで、この発明の目的は、上述した問題を解決しようとすることである。

【0023】この発明のより特定の目的は、基体との密着力が高く、微細かつ厚膜の導体膜のような機能材料膜またはバイアホール導体を有する層を形成でき、さらにゲル化を抑制して保存安定性に優れた、ペースト組成物を提供しようとすることである。

【0024】この発明のより特定の他の目的は、上述のようなペースト組成物を用いて形成された機能材料膜または層を備える、回路基板のような電子部品を提供しようとすることである。

【0025】この発明のより特定のなさらに他の目的は、スラリーのゲル化を抑制して、均一性および加工性に優れた、セラミックグリーンシートを提供しようとすることである。

【0026】この発明のより特定のなさらに他の目的は、上述のようなセラミックグリーンシートを用いて構成される、力学的に丈夫なセラミック基板のような電子部品を提供しようとすることである。

【0027】この発明のより特定のなさらに他の目的は、上述のようなセラミックグリーンシートを用いて実施され、かつ、高密度でかつ微細なパターンをもって導体膜およびバイアホール導体が設けられた、多層セラミック基板の製造方法を提供しようとするものである。

【0028】

【課題を解決するための手段】本件発明者は、上記課題を解決するために鋭意検討を重ねた結果、溶液中に、酸性官能基を有する有機高分子化合物を含む有機バインダのアニオンと多価金属のイオンとが溶出してしまいうような系に、アミド構造を持つ化合物を含有させることにより、ゲル化を有効に抑制できることを見出し、この発明をなすに至ったものである。

【0029】まず、この発明は、ペースト組成物に向けられる。このペースト組成物は、酸性官能基を有する有機高分子化合物を含む有機バインダと、多価金属またはその化合物を含む無機粉末とを含むとともに、アミド構造を持つ化合物を含むことを特徴としている。

【0030】上述した無機粉末は、多価金属またはその化合物を含む、導電性金属粉末または導電性金属粉末とガラス粉末との混合物であっても、ガラス粉末および／またはセラミック粉末であってもよい。上記導電性金属粉末としては、たとえば、金、銀、銅、白金、アルミニウム、パラジウム、ニッケル、モリブデンおよびタングステンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含む粉末が用いられる。

【0031】この発明は、また、基体と、上述したようなペースト組成物を、基体上に付与し、次いで焼成することによって得られた、機能材料膜とを備える、電子部品にも向けられる。

【0032】また、この発明は、上述のようなペースト組成物を焼成することによって得られた層を備える、電子部品にも向けられる。

【0033】この発明に係るペースト組成物によれば、アミド構造を有する化合物を含有しているので、塗布前のペースト状態および塗布・乾燥後の塗膜状態のいずれにおいても、ゲル化の進行を十分に抑制することができ、また、基体との密着力が高く、導体膜やバイアホール導体等の各種配線導体を微細かつ高精度に形成でき、ひいては、高密度配線化かつ高速信号化を十分に達成し得る回路基板等の電子部品を得ることができる。

【0034】上述したゲル化の抑制は、アミド構造を有する化合物中のアミド部位は、有機バインダに含まれる有機高分子化合物の酸性官能基（特にカルボキシル基）に比べて、多価金属イオンとの結合力が際立って強く、したがって、ペースト組成物の溶液部分に溶出した多価金属イオンとこのアミド構造を有する化合物とが先に反応して、有機高分子化合物のアニオンと多価金属イオンとのイオン架橋およびその3次元ネットワーク形成を妨げることによるものである。

【0035】この発明は、さらに、セラミックグリーンシートにも向けられる。このセラミックグリーンシートは、酸性官能基を有する有機高分子化合物を含む有機バインダと、多価金属を含有したセラミック粉末および／またはガラス粉末と、アミド構造を持つ化合物とを含むスラリーを、シート状に成形することによって得られたものであることを特徴としている。

【0036】上述したセラミック粉末および／またはガラス粉末としては、たとえば、ホウ素、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、鉛、ビスマス、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、クロム、ストロンチウムおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種が多価金属および／またはその酸化物を含むものが用いられる。

【0037】この発明は、また、上述のようなセラミックグリーンシートを焼成してなるセラミック層を備える、電子部品にも向けられる。

【0038】さらに、この発明は、上述のようなセラミックグリーンシートを用いて実施される、多層セラミック基板の製造方法にも向けられる。この多層セラミック基板の製造方法は、この発明に係る複数のセラミックグリーンシートを用意する工程と、これらセラミックグリーンシートの特定のものに貫通孔を設ける工程と、貫通孔内に導体ペーストを付与することによってバイアホール導体を形成する工程と、バイアホール導体に接続されるようにセラミックグリーンシート上に導体ペーストを付与することによって導体膜を形成する工程と、バイアホール導体が形成されたセラミックグリーンシートを含む複数のセラミックグリーンシートを積層することによって生の積層体を作製する工程と、この生の積層体を焼成する工程とを備えることを特徴としている。

【0039】このようなセラミックグリーンシートにおいても、これを成形するために用意されるスラリーに含まれるアミド構造を有する化合物が、前述したペースト組成物の場合と同様の作用を果たし、ゲル化の進行を十分に抑制する。

【0040】この発明において、アミド構造を持つ化合物としては、モノアミド化合物または脂肪酸アミドが好適に用いられる。脂肪酸アミドが用いられる場合、好ましくは、飽和脂肪酸アミドが用いられる。

【0041】また、この発明において、アミド構造を持つ化合物は、ペースト組成物またはセラミックグリーンシートのためのスラリー中において、0.03重量%～0.5重量%含有することが好ましい。

【0042】この発明において、ペースト組成物またはセラミックグリーンシートのためのスラリーは、さらに感光性有機成分を含むことが好ましい。

【0043】上述のように、ペースト組成物が感光性有機成分を含む場合であって、この発明が前述したような電子部品に向けられるときには、ペースト組成物を、基

体上に付与し、フォトリソグラフィ技術を用いてパターンニングし、次いで焼成することによって、所望のパターンを有する機能材料膜を形成することができる。

【0044】また、スラリーが感光性有機成分を含む場合であって、この発明が前述したような多層セラミック基板の製造方法に向けられるときには、フォトリソグラフィ技術を用いてセラミックグリーンシートにバイアホール導体のための貫通孔を設けることができる。

【0045】この発明において、酸性官能基を有する有機高分子化合物は、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体であることが好ましい。

【0046】この発明において、ペースト組成物またはセラミックグリーンシートのためのスラリーは、さらにモノオール化合物を含むことが好ましい。

【0047】また、この発明において、ペースト組成物またはセラミックグリーンシートのためのスラリーは、有機バインダに含まれる有機高分子化合物のアニオンを吸着する性質を有するアニオン吸着性物質をさらに含むことが好ましい。

【0048】また、この発明において、ペースト組成物またはセラミックグリーンシートのためのスラリーは、さらにチクソ剤を含むことが好ましい。

【0049】

【発明の実施の形態】以下、この発明に係るペースト組成物またはセラミックグリーンシートのためのスラリーを、その好ましい実施形態に関連して、より詳細に説明する。

【0050】この発明に係るペースト組成物またはスラリーにおいて、アミド構造を有する化合物としては、アミド部位を1つしか有しないモノアミド化合物が好適に用いられる。それは、アミド部位を2つ以上有する化合物の場合、その化合物が十分低分子量であればゲル化することはないが、分子量1000以上の高分子であると、化合物中のアミド部位によって多価金属イオンと当該化合物との3次元ネットワークが形成されてゲル化することがあるからである。

【0051】また、アミド構造を有する化合物として、脂肪酸アミド化合物を好適に用いることができる。それは、多価金属と結合する部位に電子供与性基が隣接すると、その部位と多価金属イオンとの結合力が強まるからであり、超共役による電子供与性のある脂肪族炭化水素鎖がアミド部位に隣接する脂肪酸アミド化合物においては、このメカニズムによって多価金属イオンとアミド部位の結合力が極めて強くなっているためである。

【0052】上記脂肪酸アミドは、特に、飽和脂肪酸アミドであることが望ましい。それは、アミド部位に隣接する脂肪族炭化水素鎖が飽和脂肪族炭化水素鎖である方が、共役による電子吸引がない分、アミド部位に対する電子供与性が高くなるためである。

【0053】このようにアミド構造を有する化合物とし

ては、たとえば、酢酸アミド、酪酸アミド、プロピオン酸アミド、吉草酸アミド、ヘキサン酸アミド、ヘプチル酸アミド、オクタン酸アミド、デカン酸アミド、ノナン酸アミド、ステアリン酸アミド、オレイン酸アミド、エルカ酸アミド等が挙げられる。

【0054】上記アミド構造を有する化合物をペースト組成物またはスラリー中に含有させる方法としては、単にペースト組成物またはスラリー中に混合する方法や、無機粉末表面またはセラミック粉末/ガラス粉末表面にコーティングする方法などがある。後者の粉末表面にコーティングする方法としては、適宜の有機溶剤中にアミド構造を持つ化合物を溶解した溶液を作製した後、この溶液に粉末を投入した状態で、この溶液を攪拌し、次いで、吸引濾過して残渣を取り出し、この残渣を乾燥させる方法などがある。

【0055】上記アミド構造を有する化合物の、ペースト組成物またはスラリー中に占める量としては、0.03重量%~0.5重量%であることが望ましい。0.03重量%未満であると、ゲル化を有効に防止できず、他方、0.5重量%を超えると、ペースト組成物を適宜の基体上に塗布したり、スラリーを適宜の基体上でシート状に成形したりする際に、ペースト組成物またはスラリーの、基体に対する表面張力が高くなり、基体上に均一にペースト組成物を塗布したり、均一なセラミックグリーンシートを作製したりすることが困難になるためである。

【0056】この発明に係るペースト組成物について言えば、そこに含まれる無機粉末としては、導電性金属粉末、または導電性金属粉末とガラス粉末の混合物、またはガラス粉末および/もしくはセラミック粉末が用いられる。

【0057】上述したガラス粉末としては、ホウ珪酸系ガラス粉末等の公知のガラス粉末を使用できる。また、ガラス粉末は、特に、 SiO_2 - PbO 系、 SiO_2 - ZnO 系、 SiO_2 - Bi_2O_3 系、 SiO_2 - K_2O 系、 SiO_2 - Na_2O 系、 SiO_2 - PbO - B_2O_3 系、 SiO_2 - ZnO - B_2O_3 系、 SiO_2 - Bi_2O_3 - B_2O_3 系、 SiO_2 - K_2O - B_2O_3 系、 SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 系等の、2価以上の価数を持つ多価金属酸化物を含むものであってもよい。

【0058】上述したセラミック粉末としては、結晶化ガラス系、ガラス複合系、非ガラス系の公知のセラミック粉末を用いることができる。また、セラミック粉末は、2価以上の価数を持つ多価金属化合物を含むセラミック粉末であってもよい。

【0059】上述の多価金属化合物を含むセラミックとしては、たとえば、Al、Ba、Ti、Sr、Pb、Zr、Mn、Co、Ni、Fe、Y、Nb、LaおよびRuからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価金属の酸化物、硼化物、窒化物またはケイ化物等が挙げられ

る。

【0060】上述した導電性金属粉末としては、たとえば、金、銀、銅、白金、アルミニウム、パラジウム、ニッケル、モリブデン、タングステンからなる群より選ばれる少なくとも1種を含むものを用いることができる。

【0061】特に、導電性金属粉末として、多価金属である、銅、アルミニウム、パラジウム、ニッケル、モリブデン、タングステンまたはそれらの混合物を含むものを用いると、この多価金属によるイオンと酸性官能基を有する有機高分子化合物のアニオンとのイオン架橋および3次元ネットワークの形成を有効に抑制できる。

【0062】すなわち、この発明に係るペースト組成物において、導電性金属粉末を構成する金属が2価以上の価数を有する多価金属である場合、ガラス粉末またはセラミック粉末が2価以上の価数を有する多価金属を含む化合物である場合、あるいは、これらの両方である場合には、溶液中に溶出してくる多価金属のイオンと、カルボキシル基等の酸性官能基を有する有機高分子化合物のアニオンとのイオン架橋および3次元ネットワークの形成を抑制することができ、ペースト組成物のゲル化を有効に抑制することができる。

【0063】この発明に係るセラミックグリーンシートのためのスラリーについて言えば、そこに含まれるセラミック粉末および/またはガラス粉末は、ホウ素、バリウム、マグネシウム、アルミニウム、カルシウム、鉛、ビスマス、銅、亜鉛、ジルコニウム、ニオブ、クロム、ストロンチウムおよびチタンからなる群より選ばれる少なくとも1種の多価金属もしくはその酸化物を含む粉末であることが望ましい。

【0064】より具体的には、上述したガラス粉末またはセラミック粉末として、 $\text{SiO}_2\text{-PbO}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-ZnO}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O}$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-ZnO-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Bi}_2\text{O}_3\text{-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系、 $\text{SiO}_2\text{-Na}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ 系等の種々の材料系の粉末を用いることができる。

【0065】特に、B、Ba、Mg、Al、Ca、Pb、Bi、Cu、Zn、Zr、Nb、Cr、SrまたはTiの多価金属イオンがスラリー中に溶出すると、カルボキシル基等の酸性官能基を有する有機高分子化合物のアニオンと多価金属イオンとがイオン架橋してゲル化を生じやすいので、この発明に従って、スラリーにアミド構造を持つ化合物を含有させて、そのゲル化を有効に抑制できることの意義は大きい。

【0066】なお、セラミックグリーンシートのためのスラリーは、結晶化ガラス粉末、あるいはガラスとセラミックとの混合粉末を含むことが望ましい。これによって、セラミックグリーンシートを低温焼結可能とすることができ、このようにセラミックグリーンシートを低温

焼結化することにより、配線導体のために比抵抗の小さな銀、銅等の低融点金属を含む導体を用いることができ、かつこのような低融点金属を含む導体との同時焼結が可能となるためである。

【0067】また、この発明に係るセラミックグリーンシートとしては、(1)絶縁体セラミック粉末と有機バインダとガラス粉末等の無機粉末を混合して得られたスラリーをシート状に成形してなる、絶縁体セラミックグリーンシート、(2)磁性体セラミック粉末と有機バインダとガラス粉末等の無機粉末を混合して得られたスラリーをシート状に成形してなる、磁性体セラミックグリーンシート、または(3)誘電体セラミック粉末と有機バインダとガラス粉末等の無機粉末を混合して得られたスラリーをシート状に成形してなる、誘電体セラミックグリーンシート等の種々の特性をそれぞれ有するものがある。このような種々の特性を有するセラミック粉末としては、従来公知のセラミックグリーンシートのためのセラミック材料を使用できる。

【0068】この発明に係るペースト組成物またはセラミックグリーンシートのためのスラリーに含まれる有機バインダは、酸性官能基を有する有機高分子化合物を含むものでさえあれば、さらに他の成分として、有機ポリマーや有機溶剤等を含んでいてもよい。この有機ポリマーとしては、ポリビニルアルコール、ポリビニルブチラール、メタクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル重合体、アクリル酸エステル-メタクリル酸エステル共重合体等を使用できる。

【0069】この発明に係るペースト組成物またはセラミックグリーンシートのためのスラリーには、感光性有機成分が含まれていることが望ましい。これによって、感光性ペースト組成物または感光性セラミックグリーンシートを与えることができる。

【0070】このように構成された感光性ペースト組成物は、アミド構造を有する化合物を含んでいるから、塗布前のペースト状態および塗布・乾燥後の塗膜状態のいずれにおいても、ゲル化が十分に抑制され、その安定性が向上するとともに、フォトリソグラフィ技術における現像処理を安定に実施でき、微細かつ厚膜の各種パターンを有する導体膜等の機能材料膜を、基体との密着性が良好な状態で形成することができる。

【0071】また、感光性セラミックグリーンシートによれば、これを成形するためのスラリーのゲル化を抑制して、分散性および加工性に優れたセラミックグリーンシートとすることができると同時に、セラミックグリーンシート中にフォトリソグラフィ技術による微細かつ高精度のバイアホール用貫通孔を容易に形成することができる。

【0072】なお、感光性有機成分とは、従来から公知の光重合性、または光変性化合物のことであって、たとえば、(1)不飽和基等の反応性官能基を有するモノマ

ーやオリゴマーと芳香族カルボニル化合物等の光ラジカル発生剤との混合物、(2) 芳香族ビスアジドとホルムアルデヒドとの縮合体等のいわゆるジアゾ樹脂、(3) エポキシ化合物等の付加重合性化合物とジアリルヨウドニウム塩等の光酸発生剤との混合物、および(4) ナフトキノンジアジド系化合物、等が挙げられる。

【0073】これらのうち、特に好ましいのは、不飽和基等の反応性官能基を有するモノマーやオリゴマーと芳香族カルボニル化合物等の光ラジカル発生剤との混合物である。

【0074】上記反応性官能基含有モノマー／オリゴマーとしては、ヘキサンジオールトリアクリレート、トリプロピレングリコールトリアクリレート、トリメチロールプロパントリアクリレート、ステアリルアクリレート、テトラヒドロフルフリルアクリレート、ラウリルアクリレート、2-フェノキシエチルアクリレート、イソデシルアクリレート、イソオクチルアクリレート、トリデシルアクリレート、カプロラクトンアクリレート、エトキシ化ノニルフェノールアクリレート、1、3-ブタンジオールジアクリレート、1、4-ブタンジオールジアクリレート、ジエチレングリコールジアクリレート、テトラエチレングリコールジアクリレート、トリエチレングリコールジアクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジアクリレート、プロボキシ化ネオペンチルグリコールジアクリレート、トリス(2-ヒドロキシエチル)イソシアヌレートトリアクリレート、エトキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、ペンタエリスリトールトリアクリレート、プロボキシ化トリメチロールプロパントリアクリレート、プロボキシ化グリセリルトリアクリレート、ペンタエリスリトールテトラアクリレート、ジトリメチロールプロパントテトラアクリレート、ジペンタエリスリトールヒドロキシペンタアクリレート、エトキシ化ペンタエリスリトールテトラアクリレート、テトラヒドロフルフリルメタクリレート、シクロヘキシルメタクリレート、イソデシルメタクリレート、ラウリルメタクリレート、トリエチレングリコールジメタクリレート、エチレングリコールジメタクリレート、テトラエチレングリコールジメタクリレート、1、4-ブタンジオールジメタクリレート、ジエチレングリコールジメタクリレート、1、6-ヘキサンジオールジメタクリレート、ネオペンチルグリコールジメタクリレート、1、3-ブチレングリコールジメタクリレート、エトキシ化ビスフェノールAジメタクリレート、トリメチロールプロパントリメタクリレート等が挙げられる。

【0075】また、光ラジカル発生剤としては、ベンジル、ベンゾインエチルエーテル、ベンゾインイソブチルエーテル、ベンゾインイソプロピルエーテル、ベンゾフェノン、ベンゾイル安息香酸、ベンゾイル安息香酸メチル、4-ベンゾイル-4'-メチルジフェニルサルファイド、ベンジルジメチルケタール、2-n-ブトキシ-

4-ジメチルアミノベンゾエート、2-クロロチオキサントン、2、4-ジエチルチオキサントン、2、4-ジイソプロピルチオキサントン、イソプロピルチオキサントン、2-ジメチルアミノエチルベンゾエート、p-ジメチルアミノ安息香酸エチル、p-ジメチルアミノ安息香酸イソアミル、3、3'-ジメチル-4-メトキシベンゾフェノン、2、4-ジメチルチオキサントン、1-(4-デシルフェニル)-2-ヒドロキシ-2-メチルプロパン-1-オン、2、2-ジメトキシ-1、2-ジフェニルエタン-1-オン、ヒドロキシシクロヘキシルフェニルケトン、2-ヒドロキシ-2-メチル-1-フェニルプロパン-1-オン、1-[4-(2-ヒドロキシエトキシ)-フェニル]-2-ヒドロキシ-2-メチル-1-プロパン-1-オン、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン、メチルベンゾイルフォルメート、1-フェニル-1、2-プロパンジオン-2-(o-エトキシカルボニル)オキシム、2-ベンジル-2-ジメチルアミノ-1-(4-モルフォリノフェニル)-1-ブタノン、ビス(2、6-ジメトキシベンゾイル)-2、4、4-トリメチルベンチルフォスフィンオキサライド、ビス(2、4、6-トリメチルベンゾイル)フェニルフォスフィンオキサライド等が挙げられる。

【0076】また、この発明に係るペースト組成物中の有機バインダまたはセラミックグリーンシートのためのスラリー中の有機バインダに含まれる有機高分子化合物は、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体であることが望ましい。このような有機高分子化合物は、感光性有機バインダとしても有用であり、アルカリ系または水系の現像液で溶解しやすく、そのため、ペースト膜またはセラミックグリーンシートの現像処理を容易に行なうことができるとともに、現像精度が高まるので、より微細なパターンやバイアホール用貫通孔を形成することが可能になる。

【0077】なお、有機高分子化合物が、側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体である場合、この共重合体によるアニオンと溶液中に溶出してくる多価金属イオンとがイオン架橋し、3次元ネットワークが形成されやすい。したがって、この発明に従って、このような系に対してアミド構造を持つ化合物を含有させて、そのゲル化を有効に抑制できることの意義は大きい。

【0078】側鎖にカルボキシル基を有するアクリル系共重合体は、たとえば、不飽和カルボン酸とエチレン性不飽和化合物を共重合させることにより製造することができる。

【0079】上述の不飽和カルボン酸としては、アクリル酸、メタクリル酸、マレイン酸、フマル酸、ビニル酢酸およびこれらの無水物等を用いることができる。

【0080】他方、エチレン性不飽和化合物としては、アクリル酸メチル、アクリル酸エチル等のアクリル酸エ

ステル、メタクリル酸メチル、メタクリル酸エチル等のメタクリル酸エステル、フマル酸モノエチル等のフマル酸エステル等を用いることができる。

【0081】また、アクリル系共重合体は、以下の様な形態の不飽和結合を導入したものであってもよい。

(1) アクリル系共重合体の側鎖のカルボキシル基に、これと反応可能な、たとえばエポキシ基等の官能基を有するアクリル系モノマーを付加したもの。

(2) 側鎖のカルボキシル基の代わりにエポキシ基が導入されてなるアクリル系共重合体に、不飽和モノカルボン酸を反応させた後、さらに飽和または不飽和多価カルボン酸無水物を導入したもの。

【0082】また、この発明に係るペースト組成物またはセラミックグリーンシートのためのスラリーにおいて、ヒドロキシル基を1つだけ持つモノオール化合物をさらに加えることができる。なお、この発明に係るペースト組成物またはスラリーにおいて、アミド構造を持つ化合物の代わりに、モノオール化合物を加えた場合においても、ゲル化はある一定期間防止されるが、この発明のように、アミド構造を持つ化合物を加えることにより、ゲル化を防止できる期間を飛躍的に延長することができ、均一性の高いペースト組成物またはスラリーを得ることができる。

【0083】上記モノオール化合物としては、1-オクチルアルコール、2-オクチルアルコール、ノニルアルコール、デシルアルコール、1-メチルシクロヘキサノール、トリメチルシクロヘキサノール、エチレングリコールモノアセテート、ジエチレングリコールモノブチルエーテル、ジエチレングリコールモノエチルエーテル、ジエチレングリコールモノヘキシルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノメチルエーテル、ジエチレングリコールモノビニルエーテル、ジブチレングリコールモノメチルエーテル、ジブチレングリコールモノエチルエーテル、ジブチレングリコールモノブチルエーテル、エチレングリコールイソアミルエーテル、エチレングリコールフェニルエーテル、エチレングリコールベンジルエーテル、トリメチルヘキサノール、テトラヒドロフルフリルアルコール、クレゾール、乳酸ブチル、ベンジルアルコール、ヒドロキシエチルアクリレート、フェネチルアルコール、メルカプトブタノール、ヒドロキシエチルメタクリレート、ヒドロキシエチルピペラジン、シクロヘキサノオキシム、ヒドロキシメトキシアリルベンゼン、ヒドロキシメトキシベンズアルデヒド、ヒドロキシメチルピペラジン、ヒドロキシプロピオニトリル、ヒドロキシアセトナフトン、ヒドロキシベンズアルデヒド、ヒドロキシアセトフェノン、ヒドロキシベンゾイミダゾール、フェニルフェノール、ヒドロキシ安息香酸、ヒドロキシベンゾフェノン、ベンゾイン、チモール、ヒドロキシメトキシ安息香酸、ヒドロキシメチル安息香酸、ヒドロキシ

メチルピロン、ヒドロキシナフトエ酸、ヒドロキシナフトキノン、ヒドロキシノルボルネンジカルボキシイミド、ヒドロキシフェニル酢酸、ヒドロキシフェニルグリシン、ヒドロキシフタルイミド、ヒドロキシビバリン酸ネオペンチルグリコールエステル、ヒドロキシプロピオフェノン、ヒドロキシステアリン酸、ヒドロキシこはく酸イミド、ヒドロキシトルイル酸、ペンタエリスリトールジアクリレートモノステアレートなどが挙げられる。

【0084】また、この発明に係るペースト組成物またはスラリーにおいて、さらに有機高分子化合物のアニオンを吸着する性質を有するアニオン吸着性物質をさらに加えることができる。この発明に係るペースト組成物またはスラリーにおいて、アミド構造を持つ化合物の代わりに、アニオン吸着性物質を加えた場合においても、ゲル化はある一定期間防止されるが、この発明のように、アミド構造を持つ化合物を加えることにより、ゲル化を防止できる期間を飛躍的に延長することができ、均一性の高いペースト組成物またはスラリーを得ることができる。

【0085】上記アニオン吸着性物質は、平均粒径0.01~50 μ mの微粒子であることが望ましい。このような粒径を有する微粒子であると、アニオン吸着性物質が、効率良く、有機高分子化合物のアニオンを吸着することができる。

【0086】また、アニオン吸着性物質は、無機微粒子や有機微粒子の形態をとるものであってもよい。

【0087】上述の無機微粒子としては、ハイドロキシアパタイト、ハイドロタルサイト、リン酸ジルコニウム、含水酸化アンチモン等が好適である。

【0088】また、有機微粒子としては、アニオン交換性樹脂等を用いることができ、たとえば、(1)ジビニルベンゼンと、アクリレート、メタクリレートまたはアクリロニトリルとの共重合体を母体に、1級、2級、3級または4級アミノ基をイオン交換基として導入したもの、(2)トリビニルベンゼンと、アクリレート、メタクリレートまたはアクリロニトリルとの共重合体を母体に、1級、2級、3級または4級アミノ基をイオン交換基として導入したもの、(3)トリメチロールプロパントリメタクリル酸エステルと、アクリレート、メタクリレートまたはアクリロニトリルとの共重合体を母体に、1級、2級、3級または4級アミノ基をイオン交換基として導入したもの、および(4)エチレングリコールジメタクリル酸エステルと、アクリレート、メタクリレートまたはアクリロニトリルとの共重合体を母体に、1級、2級、3級または4級アミノ基をイオン交換基として導入したもの、等が挙げられる。

【0089】また、この発明に係るペースト組成物またはスラリーにおいて、さらにチクソ剤を加えることができる。この発明に係るペースト組成物またはスラリーにおいて、アミド構造を持つ化合物の代わりに、チクソ剤

を加えた場合においても、ゲル化はある一定期間防止されるが、この発明のように、アミド構造を持つ化合物を加えることにより、ゲル化を防止できる期間を飛躍的に延長することができ、均一性の高いペースト組成物またはスラリーを得ることができる。

【0090】上記チクソ剤の含有量は、感光性ペースト組成物またはスラリー全量に対して、好ましくは、0.001～30重量%、より好ましくは、0.1～10重量%とされる。0.001重量%未満ではゲル化を十分に抑制することが困難であり、他方、30重量%を超えると、ペーストの粘度が高すぎて使用が困難になるためである。

【0091】また、チクソ剤としては、一般に、「増粘・ダレ止・沈降防止剤」、「ダレ止・沈降防止剤」または「顔料湿潤・分散・沈降防止剤」と言われているものを使用できる。

【0092】「増粘・ダレ止・沈降防止剤」としては、植物重合油系、ポリエーテル・エステル型界面活性剤、水添ひまし油系、水添ひまし油系とアミド系の混合物、脂肪酸アミドワックス系等が挙げられる。

【0093】また、「ダレ止・沈降防止剤」としては、特殊脂肪酸系、硫酸エステル型・アニオン系界面活性剤、酸化ポリエチレン系、酸化ポリエチレン系とアミド系の混合物等を使用できる。

【0094】「顔料湿潤・分散・沈降防止剤」としては、脂肪酸系多価カルボン酸、高分子ポリエステルのアミン塩、ポリエーテル・エステル型アニオン系界面活性剤、高分子量ポリカルボン酸の長鎖アミン塩、長鎖ポリアミノアミドと高分子酸ポリエステル塩、長鎖ポリアミノアミドとリン酸の塩、特殊変性ポリアミド系、リン酸エステル系界面活性剤、高分子ポリエステル酸のアミドアミン塩等を使用できる。

【0095】なお、この発明に係るペースト組成物またはスラリーには、必要に応じて、さらに、重合禁止剤等の保存安定剤、酸化防止剤、染料、顔料、消泡剤、界面活性剤、紫外線吸収材等を、適宜、添加してもよい。

【0096】この発明に係るペースト組成物またはスラリーは、多層セラミック基板等の回路基板や多層回路素子等のチップ部品といった種々の電子部品を製造するために用いることができ、より具体的には、チップコンデンサ、チップLCフィルタ等の高周波回路用電子部品や、VCO (Voltage Controlled Oscillator) やPLL (Phase Locked Loop) 等の高周波モジュール用多層セラミック基板や、圧電部品等を製造するために用いることができる。

【0097】次に、この発明に係るペースト組成物が、上述のような電子部品を製造するために適用されたいくつかの実施形態について、より具体的に説明する。

【0098】この発明に係るペースト組成物を、スクリーン印刷法等の方法によって、適宜の基体上に塗布すれ

ば、所望のパターンをもってペースト膜を形成することができる。

【0099】この場合、感光性ペースト組成物を用いると、これを、スクリーン印刷法、スピンコート法等の方法によって、適宜の基体上に塗布し、これを乾燥した後、露光・現像することにより、ペースト膜に対して、従来のスクリーン印刷法では得られない、たとえば、幅やピッチが50μm以下といった微細パターンを与えることができる。なお、上述の乾燥は、具体的には、40～100℃、10分～2時間の条件で行なわれる。

【0100】したがって、たとえば、セラミックグリーンシートに、この発明に係るペースト組成物によるペースト膜を、上述のように、所望のパターンで形成し、しかる後、焼成等の熱処理を施すことによって、厚膜で構成された機能材料膜を備える、回路基板または回路素子のような電子部品を製造することができる。

【0101】この場合、ポリエチレンテレフタレート (PET) フィルム等の支持体上に、所望のパターンをもって、この発明に係るペースト組成物を付与することによって、ペースト膜を形成した後、このペースト膜をセラミックグリーンシート上に熱転写する方法が採用されてもよい。

【0102】また、この発明に係るペースト組成物によるペースト膜を、セラミックグリーンシートまたは支持体上に、所望のパターンをもって形成するにあたって、前述したように、感光性ペースト組成物を用いる場合には、これを、スクリーン印刷法、スピンコート法等の方法によって塗布し、これを乾燥した後、露光・現像することにより、所望のパターンをペースト膜に与えるようにすればよい。

【0103】このように、特に、感光性ペースト組成物として、この発明に係るペースト組成物を用いれば、フォトリソグラフィ技術における現像処理を安定に実施できるので、バイアホール導体や導体膜等の電子回路に必須な配線導体を微細かつ厚膜に形成でき、高周波特性に優れた小型の回路基板または回路素子を製造することができるようになる。したがって、チップインダクタ、チップ積層コンデンサ等の高周波チップ電子部品等の高密度化や信号の高速化に十分に対応できる。

【0104】この発明に係るペースト組成物によるペースト膜を形成するための前述したセラミックグリーンシートは、通常、セラミック粉末と有機ビヒクルとを混合したスラリーをシート状に成形したものであり、必要に応じて、さらにガラス粉末を混合しておいてもよい。

【0105】上述のセラミック粉末としては、たとえば、 Al_2O_3 等の絶縁性セラミック粉末、 $BaTiO_3$ 等の誘電体セラミック粉末、ニッケル亜鉛フェライト、ニッケル亜鉛銅フェライト等のフェライト系粉末、 RuO_2 、 $Pb_2Ru_2O_7$ 、 $Bi_2Ru_2O_7$ 、 $Mn \cdot Co \cdot Ni$ の複合酸化物等の導電性セラミック粉末、

PZT等の圧電体セラミック粉末等を、適宜選択して用いることができる。

【0106】また、後述する多層セラミック基板の製造方法に関する実施形態において詳細に説明するように、セラミックグリーンシートを得るためのスラリーに含まれる有機ビニルに感光性有機成分を混合しておくことによって、セラミックグリーンシートとして、感光性のものを使用し、これに、フォトリソグラフィ技術によって微細なバイアホール用貫通孔を形成しておいてもよい。

【0107】次に、この発明に係る多層セラミック基板の製造方法についての好ましい実施形態を、図1を参照しながら説明する。

【0108】図1に示す多層セラミック基板1は、絶縁体層2、3、4、5、6および7と誘電体層8および9とを備える積層構造を有している。多層セラミック基板1は、また、種々の内部導体膜10およびバイアホール導体11を内部に形成し、かつ、いくつかの外部導体膜12を外表面上に形成している。

【0109】上述した内部導体膜10およびバイアホール導体11の特定のものによって、多層セラミック基板1の内部には、コンデンサ素子C、コイル素子L、ストリップライン等が形成されている。

【0110】また、多層セラミック基板1の一方主面上には、チップコンデンサ等のチップ部品13、厚膜抵抗体14、半導体IC15等が設けられており、これらは、対応の外部導体膜12およびバイアホール導体11を介して特定の内部導体膜10と電気的に接続されている。

【0111】この多層セラミック基板1は、たとえば、次のようにして製造することができる。

【0112】まず、ガラス粉末およびセラミック粉末と、酸性官能基を有する有機高分子化合物および感光性有機成分を含む有機バインダと、アミド構造を持つ化合物とを混合することによって、感光性を付与した絶縁体セラミックグリーンシート用スラリーを調製する。また、同様に、感光性を付与した誘電体セラミックグリーンシート用スラリーを調製する。

【0113】次いで、得られた各スラリーをドクターブレード法等によってシート状に成形し、50～150℃の温度で乾燥させて、感光性の絶縁体セラミックグリーンシートおよび感光性の誘電体セラミックグリーンシートをそれぞれ作製する。

【0114】次いで、このように作製された各セラミックグリーンシートの特定のものの上に、コンデンサ素子Cやコイル素子L等を構成するための内部導体膜10となる導体ペーストを、所定のパターンをもって印刷等により付与する。

【0115】また、各セラミックグリーンシートの特定のものには、バイアホール導体11を設ける。そのた

め、まず、フォトマスクを介してたとえば直径50μmのバイアホール用貫通孔のためのパターンを露光し、次いで、アルカリ水溶液等による現像処理を行なって不要箇所を除去することによって、バイアホール用貫通孔を形成した後、バイアホール用貫通孔に導体ペーストを充填することが行なわれる。

【0116】次いで、内部導体膜10および／またはバイアホール導体11が設けられたセラミックグリーンシートを含む、複数のセラミックグリーンシートを積み重ね、圧着した後、所定温度にて焼成する。

【0117】次いで、外部導体膜12を、所定のパターンをもって形成した後、チップ部品13、半導体IC15を搭載し、また、厚膜抵抗体14を印刷すれば、目的とする多層セラミック基板1が完成される。

【0118】上述した多層セラミック基板1の製造方法によれば、絶縁体層2～7が、この発明に係る感光性の絶縁体セラミックグリーンシートによって形成され、また、同様に、誘電体層8および9が、この発明に係る感光性の絶縁体セラミックグリーンシートによって形成されることができる。

【0119】したがって、これら絶縁体層2～7ならびに誘電体層8および9において、微細なバイアホール導体11を、精度高く、簡易に形成することができる。

【0120】すなわち、この発明に係る感光性セラミックグリーンシートによれば、ゲル化による経時的な粘度変化が少なく、加工性に優れているので、粘性劣化に起因する印刷にじみ等を抑制して、内部導体膜10のための導体ペースト膜を高精度に形成できるとともに、たとえば、直径150μm未満、特に直径50μm以下といった極めて微細なバイアホール用貫通孔を高精度に形成できる。また、スラリーの構成成分が均一に分散されているので、焼結後には、緻密かつ高強度であって特性の優れた絶縁体層2～7ならびに誘電体層8および9とすることができる。

【0121】そのため、得られた多層セラミック基板1において、高密度かつ高精度に内部導体膜10およびバイアホール導体11のような配線導体を配置することができるとともに、優れた機械的かつ電気的特性を実現することができる。

【0122】なお、上述の製造方法においては、絶縁体層2～7ならびに誘電体層8および9を作製するために、この発明に係る感光性セラミックグリーンシートを用いたが、絶縁体層および誘電体層のいずれか一方を感光性セラミックグリーンシートとし、他方は感光性を有しないセラミックグリーンシートで形成してもよい。

【0123】また、上述のような多層セラミック基板の製造方法において、この発明に従って調製された、磁性体セラミック粉末を含む磁性体セラミックグリーンシートを用い、磁性体層を備える多層セラミック基板を得るようにしてもよい。たとえば、図1において、絶縁体層

5を磁性体層に置き換えると、この磁性体層に関連して形成されたコイルパターン状の内部導体膜10によって、コイル素子Lのインダクタンスをより高くすることができる。

【0124】また、上述した多層セラミック基板1の製造方法において、内部導体膜10および外部導体膜12の形成のために、前述したこの発明に係るペースト組成物を用いてもよい。すなわち、この発明に係るペースト組成物からなるペースト膜を、前述した方法によって、所望のパターンをもって、各セラミックグリーンシート上に形成すれば、このペースト膜によって、多層セラミック基板1中の内部導体膜10が与えられる。また、焼成後において、多層セラミック基板1の表面に、この発明に係るペースト組成物からなるペースト膜を、前述した方法によって、所望のパターンをもって形成すれば、このペースト膜によって、外部導体膜12が与えられる。

【0125】また、上述したような多層セラミック基板の製造方法は、多層回路素子のような電子部品の製造方法にも適用することができる。

【0126】また、多層セラミック基板または多層回路素子を製造するため、上述したように、所望の内部導体膜10およびバイアホール導体11が形成された複数のセラミックグリーンシートを積層する方法によるのではなく、この発明に係るペースト組成物を使って、基板や支持体等上に導体膜を形成した後、適宜の機能材料と有機バインダを含む混合物を塗布し、また、必要に応じて、バイアホール導体をこの発明に係るペースト組成物によって形成することを繰り返して、積層構造物を作製し、この積層構造物に対して焼成等の熱処理を施すことによって、多層回路基板または多層回路素子を製造することもできる。

【0127】なお、上述の機能材料としては、セラミック粉末や、これにガラス粉末を加えたものや、場合によっては、銅、銀等の導電性金属からなる粉末等を用いることができる。

【0128】以下、この発明の構成および効果を、実験例に従って、より具体的に説明する。

【0129】

【実験例1】まず、実験例1では、この発明に係るペースト組成物について説明する。

【0130】以下の例1ないし例13に係る各ペースト組成物を作製した。

【0131】例1

次の組成および配合量の各種成分を混合後、3本ロールミルによる混練を行ない、感光性ペースト組成物とした。

【0132】＜有機バインダ＞

メタクリル酸／メタクリル酸メチルの共重合割合が重量基準で25／75の共重合体（重量平均分子量＝50、

000）：2.0g

＜導電性金属粉末＞

銅粉末（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）：15.0g

＜反応性官能基含有モノマー＞

トリメチロールプロパントリアクリレート：1.0g

＜光重合開始剤＞

2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-

モルフォリノプロパン-1-オン：0.4g

2,4-ジエチルチオキサントン：0.1g

＜有機溶剤＞

チルカルビトールアセテート：4.0g

＜アミド構造を持つ化合物＞

ステアリン酸アミド：0.01g

＜紫外線吸収材＞

アゾ系赤色顔料：0.1g

例2

ステアリン酸アミドを添加しない以外は例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0133】例3

ステアリン酸アミド0.01gの代わりにリン酸0.1gを添加した以外は例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0134】例4

ステアリン酸アミド0.01gの代わりにベンゾトリアゾール0.02gを添加した以外は例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0135】例5

ステアリン酸アミド0.01gの代わりに酢酸1.0gを添加した以外は例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0136】例6

ステアリン酸アミドの代わりに3-メトキシ-3-メチルブタノールを用いた以外は例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0137】例7

導電性金属粉末を銅粉末15.0gの代わりに銀粉末（平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）12.0gを用い、さらにガラス粉末として $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ 系ガラス粉末（ホウ酸含有量17重量%、平均粒径 $3\mu\text{m}$ ）0.9gを添加した以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0138】例8

ステアリン酸アミドを添加しない以外は例7と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0139】例9

ステアリン酸アミド0.01gの代わりにリン酸0.1gを添加した以外は例7と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0140】例10

ステアリン酸アミド0.01gの代わりにベンゾトリア

ゾール0.02gを添加した以外は例7と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0141】例11.

ステアリン酸アミド0.01gの代わりに酢酸1.0gを添加した以外は例7と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0142】例12.

ステアリン酸アミドの代わりに3-メトキシ-3-メチルブタノールを用いた以外は例7と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0143】例13.

導電性金属粉末を添加せず、ガラス粉末として SiO_2 - PbO - B_2O_3 系ガラス粉末(ホウ酸含有量17重量%、平均粒径 $3\mu\text{m}$)0.9gの代わりに SiO_2 - K_2O - B_2O_3 系ガラス粉末(ホウ酸含量17%、平均粒径 $3\mu\text{m}$)5.0gを添加した以外は、すべて例7と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0144】例14.

ステアリン酸アミドを添加しない以外は例13と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0145】例15.

ステアリン酸アミド0.01gの代わりにリン酸0.1gを添加した以外は例13と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0146】例16.

ステアリン酸アミド0.01gの代わりにベンゾトリアゾール0.02gを添加した以外は例13と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0147】例17.

ステアリン酸アミド0.01gの代わりに酢酸1.0gを添加した以外は例13と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0148】例18.

ステアリン酸アミドの代わりに3-メトキシ-3-メチルブタノールを用いた以外は例13と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0149】例19.

ガラス粉末を添加せず、無機粉末としてニッケル亜鉛銅フェライト5.0gを添加した以外は、例13と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0150】例20.

ステアリン酸アミドを添加しない以外は例19と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0151】例21.

ステアリン酸アミド0.01gの代わりにリン酸0.1gを添加した以外は例19と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0152】例22.

ステアリン酸アミド0.01gの代わりにベンゾトリアゾール0.02gを添加した以外は例19と同様にし

て、感光性ペースト組成物を作製した。

【0153】例23.

ステアリン酸アミド0.01gの代わりに酢酸1.0gを添加した以外は例19と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0154】例24.

ステアリン酸アミドの代わりに3-メトキシ-3-メチルブタノールを用いた以外は例19と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0155】例25.

無機粉末として、ニッケル亜鉛銅フェライト5.0gの代わりに、 SiO_2 - PbO - B_2O_3 系ガラス粉末(ホウ酸含量17%)3.0gと RuO_2 (抵抗体)2.0gの混合物を添加した以外は、例19と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0156】例26.

ステアリン酸アミドを添加しない以外は例25と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0157】例27.

ステアリン酸アミド0.01gの代わりにリン酸0.1gを添加した以外は例25と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0158】例28.

ステアリン酸アミド0.01gの代わりにベンゾトリアゾール0.02gを添加した以外は例25と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0159】例29.

ステアリン酸アミド0.01gの代わりに酢酸1.0gを添加した以外は例25と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0160】例30.

ステアリン酸アミドの代わりに3-メトキシ-3-メチルブタノールを用いた以外は例25と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0161】次に、例1および例7の各感光性ペースト組成物を、アルミナ絶縁性基板上にスピンコーターによって塗布し、これら各々を 100°C にて1時間乾燥して、 $20\mu\text{m}$ 厚の塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜を24時間放置した後、露光処理を行なった。ここで、ライン/スペース(L/S)= $20/20(\mu\text{m})$ のパターンが描画されたマスクを通して、高圧水銀灯の光線を $250\text{mJ}/\text{cm}^2$ の露光量で照射した。その後、炭酸ナトリウム水溶液による現処理像を行なうことにより、L/S= $20/20(\mu\text{m})$ のパターンを得ることができた。そして、脱脂処理を施した後、 900°C 、 N_2 雰囲気中で焼成して、L/S= $10/30(\mu\text{m})$ の導体パターンを形成することができた。

【0162】また、例13の感光性ペースト組成物を、上述の例1および例7の場合と同様の方法に従って、塗布して、乾燥して、 $20\mu\text{m}$ 厚の塗膜を形成し、次い

で、得られた塗膜を24時間放置した後、露光処理し、現像処理することによって、 $L/S=20/20(\mu m)$ のパターンを形成した。そして、これを850℃、空气中で焼成して、 $L/S=10/30(\mu m)$ の絶縁体パターンを得た。

【0163】また、例19の感光性ペースト組成物を、前述の例1および例7の場合と同様の方法に従って、塗布し、乾燥して、20 μm 厚の塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜を24時間放置した後、露光処理を行なった。ここでは、直径20 μm のバイアホール用貫通孔のためのパターンが描画されたマスクを通して、高圧水銀灯の光線を250mJ/cm²の露光量で照射した。引き続き、炭酸ナトリウム水溶液による現像処理を行なうことにより、直径20 μm のバイアホール用貫通孔を作製した。さらに、バイアホール用貫通孔に導体ペースト組成物を充填した後、950℃、空气中で焼成して、直径30 μm のバイアホール導体を形成した。

【0164】また、例25の感光性ペースト組成物をアルミナ絶縁性基板上にスピンコーター法によって塗布し、これを100℃にて1時間乾燥して、30 μm 厚の塗膜を形成した。次いで、得られた塗膜を24時間放置した後、露光処理を行なった。ここでは、30 μm 角の正方形のパターンが描画されたマスクを通して、高圧水銀灯の光線を250mJ/cm²の露光量で照射した。その後、炭酸ナトリウム水溶液による現像処理を行なうことにより、30 $\mu m \times 30 \mu m \times 30 \mu m$ の立方体構造物を得ることができた。そして、これを850℃、空

気中で焼成して、20 $\mu m \times 20 \mu m \times 20 \mu m$ の抵抗体を得た。この抵抗体の電気抵抗を測ったところ、16k Ω であった。

【0165】また、例1、例7、例13、例19および例25の各感光性ペースト組成物について、温度20℃下、空气中にて、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後、2ヶ月後、3ヶ月後、4ヶ月後、5ヶ月後および6ヶ月後の各時点でその保存状態を評価した。その結果、これら例による感光性ペースト組成物はいずれの時点においてもゲル化していなかった。すなわち、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後、2ヶ月後、3ヶ月後、4ヶ月後、5ヶ月後および6ヶ月後の各時点で、絶縁性基板上にスピンコーターによる塗布を行ない、かつ、フォトリソグラフィ技術によるパターン形成を行なうことが可能であった。

【0166】他方、例2～6、例8～12、例14～18、例20～24、および例26～30の各感光性ペースト組成物の保存安定性を、上述したのと同様の条件で評価した。

【0167】これらの評価結果が、以下の表1に示されている。なお、表1中の「○」は、感光性ペースト組成物がゲル化しておらず、塗布可能な状態であったことを意味する。また、「×」は、感光性ペースト組成物がゲル化しており、塗布不可能な状態であったことを意味する。

【0168】

【表1】

例	直後	1日 後	3日 後	1週 間後	1ヶ月 後	2ヶ月 後	3ヶ月 後	4ヶ月 後	5ヶ月 後	6ヶ月 後
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
3	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
4	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
5	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
6	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
8	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
9	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
10	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
11	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
12	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
14	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
15	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
16	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
17	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
18	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
20	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
21	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
22	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
23	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
24	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
25	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
26	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
27	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
28	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
29	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
30	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×

【0169】表1から、例2～6、例8～12、例14～18、例20～24、および例26～30のように、アミド構造を持つ化合物を全く含まない感光性ペースト組成物やアミド構造を持つ化合物以外のゲル化防止剤を含む感光性ペースト組成物は、その作製直後はゲル化を防止して良好な安定性を示していたが、例6、12、18、24、30の各感光性ペースト組成物を除いて、経時的にゲル化が生じ始めてしまったことがわかる。

【0170】また、例6、例12および例18の各感光性ペースト組成物について、例1、例7および例13の場合と同様にして、 $L/S=20/20$ (μm)のパターン形成を試みた。また、例24の感光性ペースト組成物について、例19の場合と同様にして、直径 $20\mu m$ のバイアホール導体の作製を試みた。また、例30の感光性ペースト組成物について、例25の場合と同様にして、 $20\mu m \times 20\mu m \times 20\mu m$ の抵抗体の作製を試みた。そして、例6、例12、例18、例24および例30の各感光性ペースト組成物による塗膜について、現

像処理時の安定性の評価を行なった。

【0171】以下の表2には、上述の例6、例12、例18、例24および例30の各感光性ペースト組成物の評価結果が、例1、例7、例13、例19および例25による各感光性ペースト組成物の評価結果とともに示されている。なお、表2中の「○」は、未露光部が現像液に溶出してパターン形成を良好に行なうことができたことを意味する。また、表2中の「△」は、未露光部が現像液に一部溶出しているものの、パターン形成が十分に行なえなかったことを意味し、「×」は、未露光部が現像液に溶出せず、パターン形成ができなかったことを意味する。

【0172】

【表2】

例	結果
1	○
6	×
7	○
12	△
13	○
18	△
19	○
24	×
25	○
30	×

【0173】表2から、アミド構造を持つ化合物を含んだ例1、例7、例13、例19および例25による各感光性ペースト組成物によれば、未露光部が現像液に容易に溶出して、形状性に優れたパターンを形成できたことがわかる。

【0174】これに対して、例6、例12、例18、例24および例30のように、ゲル化防止剤が3-メトキシ-3-メチルブタノールの場合、未露光部が現像液に十分に溶出せず、形状性の良いパターン形成ができなかった。これは、感光性ペースト組成物の塗布後、その乾燥処理時に塗膜から3-メトキシ-3-メチルブタノールが蒸発してしまい、ゲル化防止能が経時的に劣化してしまったことによるものと思われる。

【0175】また、以下の例31ないし例36に係る各ペースト組成物を作製した。

【0176】例31
ステアリン酸アミドを添加せず、エチルカルビトールアセテートの量を1.0gにし、モノオール化合物として

ジプロピレングリコールモノメチルエーテル4.0gを添加した以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0177】例32

ステアリン酸アミド0.01gを添加した以外は、例31と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0178】例33

ステアリン酸アミドを添加せず、ハイドロキシアパタイト（平均粒径5 μ m）0.1gを添加した以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0179】例34

ステアリン酸アミド0.01gを添加した以外は、例33と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0180】例35

ステアリン酸アミドを添加せず、チクソ剤（ディスパロン305、楠本化成社製：水添ひまし油系）0.1gを添加した以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0181】例36

ステアリン酸アミド0.01gを添加した以外は、例35と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0182】以上、例31～36の各感光性ペースト組成物の保存安定性を評価した。なお、感光性ペースト組成物の保存は20℃下、空気中にて行なった。その評価結果を下記表3に示す。なお、表3において、「○」および「×」は、それぞれ、表1に示した「○」および「×」と同様のことを意味する。

【0183】

【表3】

例	直後	1日後	3日後	1週間後	1ヶ月後	2ヶ月後	3ヶ月後	4ヶ月後	5ヶ月後	6ヶ月後	12ヶ月後
31	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
32	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
33	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
34	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
35	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
36	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

【0184】表3から、例31、例33および例35のように、アミド構造を持つ化合物を全く含まない感光性ペースト組成物であっても、モノオール化合物、またはヒドロキシアパタイト、またはチクソ剤を含有していれば、その作製から2ヶ月まではゲル化を防止して良好な安定性を示していたが、経時的にゲル化が生じ始めてしまったことがわかる。

【0185】これに対して、例32、例34および例36のように、さらにアミド構造を持つ化合物としてステアリン酸アミドを添加した各感光性ペースト組成物では、その作製から12ヶ月までゲル化を防止して良好な安定性を示しており、アミド構造を持つ化合物を添加す

ることで飛躍的にペースト安定性を向上できることがわかる。

【0186】また、以下の例37および例38に係る各ペースト組成物を作製した。

【0187】例37

アミド構造を持つ化合物として、ステアリン酸アミド0.01gの代わりにメタクリル酸／メタクリル酸メチル／アクリル酸アミドの共重合体（共重合割合が重量基準で25／70／5の共重合体、重量平均分子量＝5,000）0.1gを添加した以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0188】例38

アミド構造を持つ化合物として、ステアリン酸アミド 0.01gの代わりにアクリル酸アミド 0.1gを添加した以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0189】以上、例37および例38の各感光性ペースト組成物の保存安定性を評価した。なお、感光性ペースト組成物の保存は20℃下、空気中にて行なった。そ

の評価結果を、例1による感光性ペースト組成物の評価結果とともに以下の表4に示す。なお、表4において、「○」および「×」は、それぞれ、表1に示した「○」および「×」と同様のことを意味する。

【0190】

【表4】

例	直後	1日 後	3日 後	1週 間後	1ヶ月 後	2ヶ月 後	3ヶ月 後	4ヶ月 後	5ヶ月 後	6ヶ月 後
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
37	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
38	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

【0191】表4から、例37のように、アミド構造を持つ化合物としてモノアミド化合物を含まない感光性ペースト組成物は、その作製から2ヶ月はゲル化を防止して良好な安定性を示していたが、経時的にゲル化が生じ始めてしまったことがわかる。

【0192】また、例38のように、アミド構造を持つ化合物として飽和脂肪酸アミドを含まない感光性ペースト組成物は、その作製から3ヶ月はゲル化を防止して良好な安定性を示していたが、経時的にゲル化が生じ始めてしまったことがわかる。

【0193】また、以下の例39に係るペースト組成物を作製した。

【0194】例39

トリメチロールプロパントリアクリレート1.0g、2-メチルー1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン0.4g、2,4-ジエチルチオキサントン0.1gを添加しない以外は、例1と同様にして、ペースト組成物を作製した

【0195】次いで、例39のペースト組成物を用いてアルミナ絶縁性基板上にスクリーン印刷法によってパターンを形成し、これを100℃にて1時間乾燥して、L/S=100/100(μm)のパターンを形成した。次いで、このアルミナ絶縁性基板を24時間放置した後、900℃、N₂雰囲気中で焼成して、L/S=80/120(μm)の導体パターンを形成した。

【0196】また、例39のペースト組成物について、温度20℃、空気中にて、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後の各時点での保存状態を評価した。その結果、この例39によるペースト組成物はいずれの時点においてもゲル化していなかった。すなわち、作製直後、1日後、3日後、1週間後、1ヶ月後の各時点で、基板上にスクリーン印刷による塗膜形成を行なうことが可能であった。

【0197】また、以下の例40ないし例44に係る各ペースト組成物を作製した。

【0198】例40

ステアリン酸アミドのペースト組成物中に占める割合を0.02重量%になるように、ステアリン酸アミドの添加量を変えた以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0199】例41

ステアリン酸アミドのペースト組成物中に占める割合を0.03重量%になるように、ステアリン酸アミドの添加量を変えた以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0200】例42

ステアリン酸アミドのペースト組成物中に占める割合を0.4重量%になるように、ステアリン酸アミドの添加量を変えた以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0201】例43

ステアリン酸アミドのペースト組成物中に占める割合を0.5重量%になるように、ステアリン酸アミドの添加量を変えた以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0202】例44

ステアリン酸アミドのペースト組成物中に占める割合を0.6重量%になるように、ステアリン酸アミドの添加量を変えた以外は、例1と同様にして、感光性ペースト組成物を作製した。

【0203】以上、例40～44の各感光性ペースト組成物の作製直後、1日後、3日後、1週間後、2週間後、3週間後、1ヶ月後の各時点での保存安定性を評価した。なお、感光性ペースト組成物の保存は20℃下、空気中にて行なった。その評価結果を、例1による感光性ペースト組成物の評価結果とともに以下の表5に示す。なお、表5において、「○」および「×」は、それぞれ、表1に示した「○」および「×」と同様のことを意味する。

【0204】

【表5】

例	直後	1日 後	3日 後	1週 間後	2週 間後	3週 間後	1ヶ月 後
40	○	○	○	○	○	×	×
41	○	○	○	○	○	○	○
1	○	○	○	○	○	○	○
42	○	○	○	○	○	○	○
43	○	○	○	○	○	○	○
44	○	○	○	○	○	○	○

【0205】表5を参照して、例41～44のように、アミド構造を持つ化合物の含有率が0.03重量%以上の感光性ペースト組成物は、作製直後、1日後、3日後、1週間後、2週間後、3週間後、1ヶ月後のいずれの時点においても、ゲル化しておらず、これらの時点のいずれにおいても、絶縁性基板上にスピンコーターによる塗布を行ない、かつ、フォトリソグラフィ技術によるパターン形成を行なうことが可能であった。

【0206】これに対して、例40のように、アミド構造を持つ化合物の含有率が0.03重量%未満の感光性ペースト組成物は、表5から、その作製直後から2週間後はゲル化を防止して良好な安定性を示していたが、経時的にゲル化が生じ始めてしまったことがわかる。

【0207】また、例40～44の各感光性ペースト組成物の均一塗布性を評価した。ここで、均一塗布性は、ペースト組成物をドクターブレード法を使ってポリエチレンテレフタレートフィルム上に塗布した際の均一塗布性をもって評価した。

【0208】その評価結果が、例1による感光性ペースト組成物の評価結果とともに、以下の表6に示されている。なお、表6において、「○」は、感光性ペースト組成物の表面張力が弱く、均一に塗布可能であったことを意味する。また、「×

【0209】

【表6】

例	結果
40	○
41	○
1	○
42	○
43	○
44	×

【0210】表6から、アミド構造を持つ化合物の含有率が0.5重量%以下の例1および例40～43による各感光性ペースト組成物によれば、感光性ペースト組成物の表面張力が弱く、均一に塗布可能であったことがわかる。

【0211】これに対して、例44のように、アミド構

造を持つ化合物の含有率が0.5重量%を超える感光性ペースト組成物の場合、感光性ペースト組成物の表面張力が強く、均一に塗布することができなかったことがわかる。

【0212】

【実験例2】次に、実験例2では、この発明に係るセラミックグリーンシートについて説明する。

【0213】以下の実施例1ないし3ならびに比較例1ないし3に係る各セラミックグリーンシートを作製した。

【0214】実施例1（絶縁体セラミックグリーンシート）

ホウ珪酸系ガラス粉末37.3g、アルミナ粉末24.9g、カルボキシル基含有アクリル系有機バインダ6.2g、エタノール3.1g、および、ステアリン酸アミド0.01gを混合して得たスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、さらに100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの絶縁体セラミックグリーンシートを得た。

【0215】実施例2（誘電体セラミックグリーンシート）

ホウ珪酸系ガラス粉末6.2g、チタン酸バリウム56.0g、カルボキシル基含有アクリル系有機バインダ6.2g、エタノール3.1g、および、ステアリン酸アミド0.01gを混合して得たスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、さらに100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの誘電体セラミックグリーンシートを得た。

【0216】実施例3（磁性体セラミックグリーンシート）

ホウ珪酸系ガラス粉末6.2g、ニッケル亜鉛フェライト56.0g、カルボキシル基含有アクリル系有機バインダ6.2g、エタノール3.1g、および、ステアリン酸アミド0.01gを混合して得たスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの磁性体セラミックグリーンシートを得た。

【0217】比較例1（絶縁体セラミックグリーンシート）

ステアリン酸アミドを混合しない以外は実施例1と同様のスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に

成形し、さらに100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの絶縁体セラミックグリーンシートを得た。

【0218】比較例2.(誘電体セラミックグリーンシート)

ステアリン酸アミドを混合しない以外は実施例2と同様のスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、さらに100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの誘電体セラミックグリーンシートを得た。

【0219】比較例3.(磁性体セラミックグリーンシート)

ステアリン酸アミドを混合しない以外は実施例3と同様のスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの磁性体セラミックグリーンシートを得た。

【0220】以上、実施例1～3ならびに比較例1～3の各セラミックグリーンシートを脱脂した後、900℃、空气中で焼成した。そして、得られた焼成後のセラミック基板(焼結体)の抗折強度および密度を測定した。その測定結果を以下の表7に示す。

【0221】

【表7】

	抗折強度 (MPa)	密度 (g/cm ³)
実施例1	245	3.03
実施例2	170	5.75
実施例3	140	5.80
比較例1	220	2.95
比較例2	150	5.67
比較例3	110	5.55

【0222】表7から、実施例1～3の各々による絶縁体セラミックグリーンシート、誘電体セラミックグリーンシートおよび磁性体セラミックグリーンシートは、抗折強度と密度とのバランスに優れ、強度が大きく、基板特性に優れていることがわかる。

【0223】これに対して、比較例1～3の各々による各種セラミックグリーンシートは、アミド構造を持つ化合物であるステアリン酸アミドを含んでいないので、抗折強度が小さいか、あるいは、焼結基板の密度が小さくなってしまった。これは、セラミックグリーンシート用スラリーがゲル化によって不均一になったことを意味する。

【0224】また、以下のように、感光性を付与した実施例4～6ならびに比較例4～6の各々に係る感光性セラミックグリーンシートを作製した。

【0225】実施例4.(感光性絶縁体セラミックグリーンシート)

ホウ珪酸系ガラス粉末37.3g、アルミナ粉末24.9g、カルボキシル基含有アクリル系有機バインダ6.2g、エタノール3.1g、トリメチロールプロパント

リアクリレート3.0g、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン1.2g、2,4-ジエチルチオキサントン0.3g、および、ステアリン酸アミド0.01gを混合して得たスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、さらに100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの感光性絶縁体セラミックグリーンシートを得た。

【0226】実施例5.(感光性誘電体セラミックグリーンシート)

ホウ珪酸系ガラス粉末6.2g、チタン酸バリウム56.0g、カルボキシル基含有アクリル系有機バインダ6.2g、エタノール3.1g、トリメチロールプロパントリアクリレート3.0g、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン1.2g、2,4-ジエチルチオキサントン0.3g、および、ステアリン酸アミド0.01gを混合して得たスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、さらに100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの感光性誘電体セラミックグリーンシートを得た。

【0227】実施例6.(感光性磁性体セラミックグリーンシート)

ホウ珪酸系ガラス粉末6.2g、ニッケル亜鉛フェライト56.0g、カルボキシル基含有アクリル系有機バインダ6.2g、エタノール3.1g、トリメチロールプロパントリアクリレート3.0g、2-メチル-1-[4-(メチルチオ)フェニル]-2-モルフォリノプロパン-1-オン1.2g、2,4-ジエチルチオキサントン0.3g、および、ステアリン酸アミド0.01gを混合して得たスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの感光性磁性体セラミックグリーンシートを得た。

【0228】比較例4.(感光性絶縁体セラミックグリーンシート)

ステアリン酸アミドを混合しない以外は実施例4と同様のスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、さらに100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの感光性絶縁体セラミックグリーンシートを得た。

【0229】比較例5.(感光性誘電体セラミックグリーンシート)

ステアリン酸アミドを混合しない以外は実施例5と同様のスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に成形し、さらに100℃で乾燥させて、シート厚み30μmの感光性誘電体セラミックグリーンシートを得た。

【0230】比較例6.(感光性磁性体セラミックグリーンシート)

ステアリン酸アミドを混合しない以外は実施例6と同様のスラリーを、ドクターブレード法によってシート状に

成形し、100℃で乾燥させて、シート厚み30 μ mの感光性磁性体セラミックグリーンシートを得た。

【0231】以上、実施例4～6ならびに比較例4～6に係るセラミックグリーンシートに、直径30 μ mのバイアホール用貫通孔のためのパターンが描画されたマスクを通して、高圧水銀灯の光線を250mJ/cm²の露光量で照射した。引き続き、炭酸ナトリウム水溶液による現像を行なうことにより、直径30 μ mのバイアホール用貫通孔を作製した。そして、このバイアホール用貫通孔に導体材料を充填し、脱脂した後、900℃、空气中で焼成した。

【0232】得られた焼成後のセラミック基板の抗折強度および密度を測定した。その測定結果を以下の表8に示す。

【0233】

【表8】

	抗折強度 (MPa)	密度 (g/cm ³)
実施例4	240	2.99
実施例5	150	5.75
実施例6	130	5.80
比較例4	190	2.95
比較例5	100	5.67
比較例6	90	5.55

【0234】表8から、実施例4～6の各々による絶縁体セラミックグリーンシート、誘電体セラミックグリーンシートおよび磁性体セラミックグリーンシートは、いずれも、抗折強度と密度とのバランスに優れ、強度が大きく、基板特性に優れていることがわかる。また、表8には示していないが、バイアホール導体の形状性にも優れていた。

【0235】これに対して、比較例4～6による各種セラミックグリーンシートは、アミド構造を持つ化合物であるステアリン酸アミドを含んでいないので、抗折強度が小さいか、あるいは、焼結基板の密度が小さくなってしまった。さらに、バイアホールの形状が悪かった。これは、セラミックグリーンシート用スラリーがゲル化によって分散性が低下し、不均一になったことを意味する。

【0236】以上のように、セラミックグリーンシート用スラリー中にステアリン酸アミドのようなアミド構造を持つ化合物を含有させることによって、ゲル化が進行せず、均一なスラリーが得られるため、このようなスラリーから作製されたセラミックグリーンシートは、バイアホール導体や導体膜の形成に関して優れた加工性を示し、さらに、焼成後もクラックが発生せず、結果として力学的に丈夫なセラミック基板を得ることができた。

【0237】また、実施例4におけるスラリーに含まれるアミド構造を有する化合物として、ステアリン酸アミド

ド以外のものを用いた、実施例7および8の各々に係る感光性セラミックグリーンシートを作製した。

【0238】実施例7

スラリーに アミド構造を持つ化合物として、ステアリン酸アミド0.01gの代わりにメタクリル酸/メタクリル酸メチル/アクリル酸アミドの共重合体(共重合割合が重量基準で25/70/5の共重合体、重量平均分子量=5,000)0.1gを添加した以外は、実施例4と同様にして、セラミックグリーンシートを作製した。

【0239】実施例8

スラリーに アミド構造を持つ化合物として、ステアリン酸アミド0.01gのかわりにアクリル酸アミド0.1gを添加した以外は、実施例4と同様にして、セラミックグリーンシートを作製した。

【0240】これら実施例7および8に係る各セラミックグリーンシートに対して、前述した実施例4～6ならびに比較例4～6の場合と同様の方法に従って、露光および現像を行なうことにより、直径30 μ mのバイアホール用貫通孔を作製し、そして、このバイアホール用貫通孔に導体材料を充填し、脱脂した後、900℃、空气中で焼成した。

【0241】得られた焼成後のセラミック基板の抗折強度および密度を測定した。その測定結果を実施例4の測定結果とともに以下の表9に示す。

【0242】

【表9】

	抗折強度 (MPa)	密度 (g/cm ³)
実施例4	240	2.99
実施例7	210	2.95
実施例8	230	2.97

【0243】表9から、実施例4によるセラミックグリーンシートは、実施例7および8の各場合と異なり アミド構造を持つ化合物として、モノアミド化合物であってかつ飽和脂肪酸アミドであるステアリン酸アミドを含んでいるので、実施例7および8の各場合よりも、抗折強度と密度とのバランスに優れ、強度が大きく、基板特性に優れていることがわかる。また、表9には示さないが、バイアホール導体の形状性にも優れていた。

【0244】また、以下のような実施例7～9ならびに比較例9～11の各々に係るセラミックグリーンシートを作製した。

【0245】比較例7

ステアリン酸アミドを添加せず、モノオール化合物としてジプロピレングリコールモノメチルエーテル0.5gを添加した以外は、実施例4と同様にして、セラミックグリーンシートを作製した。

【0246】実施例9

ステアリン酸アミド0.01gを添加した以外は、比較例7と同様にして、セラミックグリーンシートを作製した。

【0247】比較例8

ステアリン酸アミドを添加せず、ハイドロキシアパタイト（平均粒径5 μ m）0.1gを添加した以外は、実施例4と同様にして、セラミックグリーンシートを作製した。

【0248】実施例10

ステアリン酸アミド0.01gを添加した以外は、比較例8と同様にして、セラミックグリーンシートを作製した。

【0249】比較例9

ステアリン酸アミドを添加せず、チクソ剤（ディスパロン305、楠本化成社製：水添ひまし油系）0.1gを添加した以外は、実施例4と同様にして、セラミックグリーンシートを作製した。

【0250】実施例11

ステアリン酸アミド0.01gを添加した以外は、比較例9と同様にして、セラミックグリーンシートを作製した。

【0251】以上、実施例9～11ならびに比較例7～9の各セラミックグリーンシートに対して、前述した実施例4～6ならびに比較例4～6の場合と同様の方法に従って、露光および現像を行なうことにより、直径30 μ mのバイアホール用貫通孔を作製し、そして、このバイアホール用貫通孔に導体材料を充填し、脱脂した後、900℃、空气中で焼成した。

【0252】得られた焼成後のセラミック基板の抗折強度および密度を測定した。その測定結果を以下の表10に示す。

【0253】

【表10】

	抗折強度 (MPa)	密度 (g/cm ³)
比較例7	250	3.10
実施例9	260	3.15
比較例8	248	3.07
実施例10	256	3.11
比較例9	245	3.06
実施例11	255	3.10

【0254】表10から、実施例9～11による各セラミックグリーンシートは、比較例7～9の場合と異なり、アミド構造を持つ化合物としてステアリン酸アミドを含んでいるので、比較例7～9よりも抗折強度と密度とのバランスに優れ、強度が大きく、基板特性に優れていることがわかる。また、表10には示さないが、実施例9～11の場合には、バイアホール導体の形状性にも優れていた。

【0255】

【発明の効果】この発明に係るペースト組成物によれば、酸性官能基を有する有機高分子化合物を含む有機バインダ、および多価金属またはその化合物を含む無機粉末を混合してなるペースト組成物中に、アミド構造を持つ化合物を含有させているので、これを適宜の基体上に塗布するとき、塗布前のペースト状態、塗布・乾燥後の塗膜状態のいずれにおいても、ゲル化の発生を十分に抑制することができ、また、基体との密着力が強く、微細かつ厚膜の導体膜のような機能材料膜を容易に形成することができる。

【0256】特に、この発明に係るペースト組成物にさらに感光性有機成分を含有させると、上述したように、塗布前のペースト状態、塗布・乾燥後の塗膜状態のいずれにおいてもゲル化の発生を十分に抑制できるばかりでなく、フォトリソグラフィ技術による現像処理を安定して実施することができ、したがって、極めて微細なパターンをもって、厚膜の機能材料膜を高精度に容易に形成することができる。

【0257】また、上述したようなペースト組成物を用いて構成される電子部品によれば、基体上に、この発明に係るペースト組成物によって所望のパターンを有する機能材料膜が形成されているので、この機能材料膜の基体との密着力を高くすることができるとともに、微細かつ厚膜の各種パターンを機能材料膜に与えることができ、機能材料膜が導体膜である場合には、高密度配線化、高速信号化を達成した回路基板等の電子部品を得ることができる。

【0258】この発明に係るセラミックグリーンシートにあつては、これを得るためのスラリーが、酸性官能基を備えた有機高分子化合物を含む有機バインダ、および多価金属を含有したセラミック粉末および／またはガラス粉末を含むとともに、アミド構造を持つ化合物を含んでいるので、このスラリーのゲル化が抑制され、そのため、セラミックグリーンシートの成形を円滑に進めることができるとともに、得られたセラミックグリーンシートを均一かつ加工性に優れたものとすることができる。

【0259】特に、感光性有機成分を含有した感光性セラミックグリーンシートによれば、フォトリソグラフィ技術によって微細かつ高精度にバイアホール用貫通孔を形成することができるとともに、導体膜の微細化にも十分に対応可能なセラミックグリーンシートとすることができる。

【0260】また、上述のようなセラミックグリーンシートを焼成してなるセラミック層を備える電子部品によれば、セラミック層を、その強度が高くかつ緻密なものとするすることができる。

【0261】また、この発明に係る多層セラミック基板の製造方法によれば、均一かつ加工性に優れた、上述のようなセラミックグリーンシートを用いるので、バイア

ホール導体や導体膜のような配線導体を高密度かつ微細に形成できると同時に、力学的に丈夫で信頼性の高い多層セラミック基板を得ることができる。

【0262】上述の多層セラミック基板の製造方法において、感光性有機成分を含有した感光性セラミックグリーンシートを用いると、フォトリソグラフィ技術により微細かつ高精度にバイアホール用貫通孔を形成することがより容易になり、これによって、配線導体のさらなる高密度化および微細化に寄与させることができる。

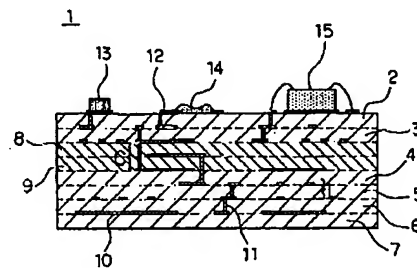
【図面の簡単な説明】

【図1】この発明の一実施形態による製造方法によって得られた多層セラミック基板1を示す概略断面図である。

【符号の説明】

- 1 多層セラミック基板
- 2～7 絶縁体層
- 8, 9 誘電体層
- 10 内部導体膜
- 11 バイアホール導体
- 12 外部導体膜

【図1】



フロントページの続き

(51)Int. Cl.⁷

H05K 3/46

識別記号

F I

H05K 3/46

H

(参考)

C04B 35/00

J

Fターム(参考) 4G030 AA07 AA08 AA09 AA10 AA16
 AA17 AA20 AA22 AA31 AA32
 AA35 AA36 AA40 AA43 AA61
 AA63 BA02 GA14 PA22
 4J002 BF021 BG011 BH021 CF092
 CF132 DA076 DA086 DA096
 DA116 DE289 DL006 DM006
 EC039 EC069 EE038 EE039
 EH039 EH078 EH128 EH159
 EJ029 EP017 EQ038 ES019
 EU139 EU238 EV069 EV308
 EW049 EW148 FD312 GQ00
 5E346 AA12 AA15 AA35 AA38 AA43
 BB01 CC18 DD02 DD13 DD34
 DD45 EE24 EE29 FF18 FF35
 GG03 GG04 GG06 GG08 HH11
 HH21
 5G301 DA02 DA03 DA04 DA05 DA06
 DA10 DA11 DA12 DA14 DA22
 DA32 DA34 DA42 DA51 DD01

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 2001-155543

(43)Date of publication of application : 08.06.2001

(51)Int.Cl.

H01B 1/22
C04B 35/495
C08K 3/00
C08K 5/20
C08L101/02
H05K 3/46

(21)Application number : 11-335541

(71)Applicant : MURATA MFG CO LTD

(22)Date of filing : 26.11.1999

(72)Inventor : KUBOTA MASAHIRO

(54) PASTE COMPOSITION, ELECTRONIC PARTS AND CERAMIC GREEN SHEET AND METHOD OF MANUFACTURING MULTILAYER CERAMIC BOARD

(57)Abstract:

PROBLEM TO BE SOLVED: To provide a paste composition inhibiting gelatinization, and superior in the storage stability.

SOLUTION: In this paste composition prepared by mixing an organic binder including an organic high molecular compound having an acid functional group, and the inorganic powder including polyvalent metal or its compound, a compound having an amide structure is further included. An amide position in the compound having the amide structure exhibits a remarkably high bonding strength with the polyvalent metallic ion in comparison with the acid functional group (in particular, carboxyl group) of the organic binder, whereby the polyvalent metallic ion and the compound having the amide structure eluted into a solution part of the paste composition are reacted first, and inhibit the ionic crosslinking of an anion of the organic high molecular compound and the polyvalent metallic ion as well as the formation of its three-dimensional network, which inhibits the gelatinization. A photosensitive organic component is further preferably included for the patterning by lithographic technique.

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1]A paste composition comprising:

An organic binder containing an organic polymer compound which has an acidic functional group.

Inorganic powder containing polyvalent metal or its compound.

A compound with amide structure.

[Claim 2]The paste composition according to claim 1 whose compound with said amide structure is a monoamide compound.

[Claim 3]The paste composition according to claim 1 or 2 whose compound with said amide structure is fatty acid amide.

[Claim 4]The paste composition according to claim 3 whose compound with said amide structure is saturated fatty acid amide.

[Claim 5]The paste composition according to any one of claims 1 to 4 which contains a compound with said amide structure in the paste composition concerned 0.03 % of the weight - 0.5% of the weight.

[Claim 6]The paste composition according to any one of claims 1 to 5 which furthermore contains a photosensitive organic component.

[Claim 7]The paste composition according to any one of claims 1 to 6 which is an acrylic copolymer in which an organic polymer compound which has said acidic functional group has a carboxyl group in a side chain.

[Claim 8]The paste composition according to any one of claims 1 to 7 which is a mixture of conductive metal powder or conductive metal powder, and glass powder in which said inorganic powder contains polyvalent metal or its compound.

[Claim 9]The paste composition according to claim 8 which is the powder containing at least

one sort as which said conductive metal powder is chosen from a group which consists of gold, silver, copper, platinum, aluminum, palladium, nickel, molybdenum, and tungsten.

[Claim 10]The paste composition according to any one of claims 1 to 7 which is glass powder and/or the end of ceramic powder said inorganic powder contains polyvalent metal or its compound.

[Claim 11]The paste composition according to any one of claims 1 to 10 which furthermore contains a mono-ol compound.

[Claim 12]The paste composition according to any one of claims 1 to 11 containing an anion adsorptivity substance which has the character to adsorb an anion of said organic polymer compound furthermore.

[Claim 13]The paste composition according to any one of claims 1 to 12 which furthermore contains a CHIKUSO agent.

[Claim 14]Electronic parts comprising:

A base.

A functional material film obtained by giving the paste composition according to any one of claims 1 to 13 on said base, and subsequently calcinating it.

[Claim 15]Electronic parts comprising:

A base.

A functional material film which gave the paste composition according to claim 6 on said base, patterned it using photolithography technique, and was obtained by subsequently calcinating.

[Claim 16]Electronic parts provided with a layer obtained by calcinating the paste composition according to any one of claims 1 to 13.

[Claim 17]A ceramic green sheet obtained by fabricating a slurry characterized by comprising the following to a sheet shaped.

An organic binder containing an organic polymer compound which has an acidic functional group.

The end of ceramic powder and/or glass powder containing polyvalent metal.

A compound with amide structure.

[Claim 18]The ceramic green sheet according to claim 17 whose compound with said amide structure is a monoamide compound.

[Claim 19]The ceramic green sheet according to claim 17 or 18 whose compound with said amide structure is fatty acid amide.

[Claim 20]The ceramic green sheet according to claim 19 whose compound with said amide structure is saturated fatty acid amide.

[Claim 21]The ceramic green sheet according to any one of claims 17 to 20 which contains a compound with said amide structure in said slurry 0.03 % of the weight - 0.5% of the weight.

[Claim 22]The ceramic green sheet according to any one of claims 17 to 21 which is an acrylic copolymer in which an organic polymer compound which has said acidic functional group has a carboxyl group in a side chain.

[Claim 23]Said end of ceramic powder, and/or glass powder, Boron, barium, magnesium, aluminum, calcium, lead, The ceramic green sheet according to any one of claims 17 to 22 containing at least one sort of polyvalent metal chosen from a group which consists of bismuth, copper, zinc, a zirconium, niobium, chromium, strontium, and titanium, and/or its oxide.

[Claim 24]The ceramic green sheet according to any one of claims 17 to 23 in which said slurry contains a photosensitive organic component further.

[Claim 25]The ceramic green sheet according to any one of claims 17 to 24 in which said slurry contains a mono- or compound further.

[Claim 26]The ceramic green sheet according to any one of claims 17 to 25 in which said slurry contains an anion adsorptivity substance which has the character to adsorb an anion of said organic polymer compound further.

[Claim 27]The ceramic green sheet according to any one of claims 17 to 26 in which said slurry contains a CHIKUSO agent further.

[Claim 28]Electronic parts provided with a ceramic layer which calcinates the ceramic green sheet according to any one of claims 17 to 27.

[Claim 29]A manufacturing method of a multilayered ceramic substrate characterized by comprising the following.

A process of preparing two or more ceramic green sheets according to any one of claims 17 to 27.

A process of providing a breakthrough in a specific thing of said ceramic green sheet.

A process of forming a viahole conductor by giving conductive paste in said breakthrough.

A process of forming a conductor film by giving conductive paste on said ceramic green sheet so that it may be connected to said viahole conductor, A process of producing a raw layered product by laminating said two or more ceramic green sheets containing said ceramic green sheet in which said viahole conductor was formed, and a process of calcinating said raw layered product.

[Claim 30]A manufacturing method of a multilayered ceramic substrate characterized by comprising the following.

A process of preparing two or more ceramic green sheets according to claim 24.

A process of using photolithography technique for a specific thing of said ceramic green sheet, and providing a breakthrough.

A process of forming a viahole conductor by giving conductive paste in said breakthrough.
A process of forming a conductor film by giving conductive paste on said ceramic green sheet so that it may be connected to said viahole conductor, A process of producing a raw layered product by laminating said two or more ceramic green sheets containing said ceramic green sheet in which said viahole conductor was formed, and a process of calcinating said raw layered product.

[Translation done.]

* NOTICES *

JPO and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.**** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Field of the Invention]In this invention, it is related with the paste composition and ceramic green sheet containing inorganic powder, the electronic parts manufactured using these, and the manufacturing method of a multilayered ceramic substrate.

Therefore, it is related with the improvement for controlling the gelling in the slurry for obtaining a paste composition or a ceramic green sheet especially.

[0002]

[Description of the Prior Art]In the circuit board built in in electronic equipment, such as portable terminal equipment and a computer, in order to demonstrate the function as the circuit board, it is necessary to form wiring conductors patterned into the substrate, such as a conductor film and a viahole conductor. And if it is in recent years, it is called for with the densification and high-speed-signal-izing of high frequency electronic equipment that wiring conductors, such as a conductor film in the circuit board with which these electronic equipment is equipped, and a viahole conductor, are detailed and highly precise.

[0003]In order to form a conductor film in a high frequency electronic component like the circuit board with which the high frequency electronic equipment mentioned above is equipped, After having a desired pattern, giving this on an insulating base using the conductive paste which mixed the organic vehicle which generally consists of the conductive metal powder, organic binder, and organic solvent which consist of polyvalent metal, such as iron or copper, and drying subsequently, the method of calcinating is used.

[0004]although it usually comes out that formation of the patterned conductor film is based on screen printing here, even if it is going to make narrower that wiring width and the pitch between wiring in the case of the conductor film formed by this method, it is a limit which is set

to about 50 micrometers.

[0005]On the other hand, the formation method of the detailed thick film wiring by the photolithography technique which used photosensitive conductive paste is proposed by JP,5-287221,A and JP,8-227153,A. The acrylic copolymer which has a carboxyl group and an ethylene nature unsaturation group in conductive metal powder and a side chain in this method, After applying the photosensitive conductive paste which consists of a photoactive compound, a photopolymerization initiator, etc. on an insulating base and drying this, patterning based on photolithography technique is performed.

[0006]A viahole conductor on the other hand, by generally printing the insulating-material-paste constituent which mixes insulating inorganic powder, such as glass, via a predetermined screen mask in an organic vehicle, After forming the insulating-material-paste film in which the breakthrough for viaholes was formed, it is filled up with a conductive paste constituent in the breakthrough for viaholes, and is formed by the method of calcinating this.

[0007]However, in an above-mentioned method, a limit makes the breakthrough for viaholes 200 micrometers in diameter at most by a blot, a blur, etc. by screen-stencil.

[0008]On the other hand, the method of forming the detailed breakthrough for viaholes with photolithography technique is proposed by JP,6-283846,A using the photosensitive paste composition produced by mixing a photosensitive organic component further to an insulating-material-paste constituent.

[0009]It is effective to wire this with high density more, in order to become highly efficient, multi-functionalization, densification, and also about the multilayered ceramic substrate represented by the substrate for high frequency modules, and the substrate for hybrid ICs. And if it is especially in a multilayered ceramic substrate, it is also more effective to build in a highly precise passive component in a multilayered ceramic substrate because of multi-functionalization, densification, and highly-efficient-izing.

[0010]The method for manufacturing the multilayered ceramic substrate which builds in a passive component as mentioned above is indicated, for example to JP,9-92983,A. In order to manufacture the multilayered ceramic substrate which built in passive components, such as an inductor and a capacitor, in this gazette, The method of forming an inductor and a capacitor in the inside of a multilayered ceramic substrate selectively is indicated using two or more kinds of ceramic green sheets which have various characteristics, such as insulation, a dielectric, and magnetism, respectively.

[0011]A detailed viahole conductor must be provided in the ceramic green sheet mentioned above for multi-functionalization of a multilayered ceramic substrate, densification, and highly-efficient-izing if needed. As a method of forming a breakthrough, in order to provide a viahole conductor in a ceramic green sheet, the method of piercing with a metallic mold from the former is common.

[0012]However, in order to dynamic process it into a ceramic green sheet in how to pierce ****, applying it, even if it is going to make a breakthrough into a byway more, it is a limit which is set to about 100 micrometers in diameter at most.

[0013]On the other hand, the formation method of the breakthrough for viaholes by photolithography technique is indicated by JP,10-279364,A as a method of forming the breakthrough for a more detailed viahole, for example. This method fabricates the photosensitive slurry which mixes a photopolymer and the end of ceramic powder to a sheet shaped, and produces a photosensitive ceramic green sheet, After exposing using active light, such as ultraviolet radiation, via a photo mask to this, the detailed breakthrough for viaholes is formed through the process of performing a development.

[0014]

[Problem(s) to be Solved by the Invention]In recent years, in the photolithography technique using photosensitive paste or a photosensitive slurry, it is desired from consideration of environment for the development by water or an alkaline aqueous solution to be possible.

[0015]Therefore, in photosensitive paste or a photosensitive slurry, the organic binder containing the organic polymer compound which introduced into the side chain acidic functional groups with the character which separates a proton, such as a carboxyl group and hydroxyl, is used.

[0016]However, in order to prepare photosensitive paste or a photosensitive slurry, If the powder containing the polyvalent metal in glass powder, the end of ceramic powder, etc. or the oxide of those is added to the organic binder containing the organic polymer compound which has the above acidic functional groups, When the polyvalent metal ion eluted from such powder and the anion of the organic polymer compound generated after proton isolation carried out ion bridge construction and formed a three-dimensional network, it became clear that gelling occurred.

[0017]Thus, the uneven paste or slurry which gelling produced makes difficult spreading for which processability has a proper pattern low therefore, sheet forming in uniform thickness, formation of a still more detailed breakthrough, etc. The problem that the development to the applied photosensitive paste film becomes unstable is also caused. If it is going to produce electronic parts, such as a ceramic substrate, using the ceramic green sheet fabricated with the uneven slurry, only electronic parts, such as a weak ceramic substrate, will be dynamically obtained as a result for the reasons of a crack entering at the time of the calcination.

[0018]For example by JP,9-218509,A, as a method of preventing gelling, the Lynn content compounds, such as phosphoric acid, In JP,9-218508,A, making photosensitive paste contain the organic compound which has carboxyl groups, such as acetic acid, for a compound with azole structures, such as benzotriazol, by JP,9-222723,A as a gelling depressant, respectively is indicated.

[0019]However, in order that these methods may only lengthen time until photosensitive paste gels a little, the practical difficulty of photosensitive paste is not canceled substantially.

[0020]In JP,10-171107,A, it is supposed as an organic solvent that gelling can be prevented by using 3-methyl-3-methoxybutanol. However, since the boiling point of 3-methyl-3-methoxybutanol is as low as 174 **, when drying the photosensitive paste after spreading, an organic solvent ingredient evaporates thoroughly, and the effect of the prevention from gelling of it is lost. As a result, a phenomenon which resembled gelling also in the paste of dryness, i.e., the phenomenon in which the three-dimensional network by ion bridge construction is formed, and a substantial molecular weight becomes high, may happen, and the problem of ** that an unexposed part stops eluting to a developing solution may arise.

[0021]Although various problems mentioned above are peculiar to photosensitive paste or a photosensitive slurry about the some, If a problem peculiar to such photosensitivity is removed, it is applied to a slurry a paste or at large at large [containing the organic binder containing the organic polymer compound which has an acidic functional group].

[0022]Then, the purpose of this invention is to solve the problem mentioned above.

[0023]The more specific purpose of this invention is to provide the paste composition which adhesion power with a base was high, could form the layer which has detailed functional material film like a conductor film or viahole conductor of a thick film, controlled gelling further, and was excellent in preservation stability.

[0024]Other more specific purposes of this invention are to provide electronic parts provided with the functional material film or layer formed using the above paste compositions like the circuit board.

[0025]The more specific purpose of further others of this invention is to provide the ceramic green sheet which controlled gelling of the slurry and was excellent in homogeneity and processability.

[0026]The more specific purpose of further others of this invention is a thing which is constituted using the above ceramic green sheets and which are going to provide electronic parts like a strong ceramic substrate dynamically.

[0027]The more specific purpose of further others of this invention is to provide the manufacturing method of a multilayered ceramic substrate with which it carried out using the above ceramic green sheets, and the conductor film and the viahole conductor were provided with the high-density and detailed pattern.

[0028]

[Means for Solving the Problem]In order that this artificer may solve an aforementioned problem, as a result of repeating examination wholeheartedly, in a solution, By making a compound which has amide structure in a system that an anion of an organic binder and ion of polyvalent metal containing an organic polymer compound which has an acidic functional

group are eluted contain, it finds out that gelling can be controlled effectively and comes to make this invention.

[0029]First, this invention is turned to a paste composition. This paste composition is characterized by including a compound with amide structure while it contains an organic binder containing an organic polymer compound which has an acidic functional group, and inorganic powder containing polyvalent metal or its compound.

[0030]Inorganic powder mentioned above may be a mixture of conductive metal powder or conductive metal powder, and glass powder containing polyvalent metal or its compound, or may be in glass powder and/or the end of ceramic powder. Powder containing at least one sort chosen from a group which consists of gold, silver, copper, platinum, aluminum, palladium, nickel, molybdenum, and tungsten as the above-mentioned conductive metal powder, for example is used.

[0031]This invention is turned also to electronic parts provided with a base and a functional material film obtained by giving on a base a paste composition which was mentioned above, and subsequently calcinating it again.

[0032]This invention is turned also to electronic parts provided with a layer obtained by calcinating the above paste compositions.

[0033]Since a compound which has amide structure is contained according to the paste composition concerning this invention, Also in any of a paste state before spreading, and a paint film state after spreading / desiccation, Electronic parts, such as the circuit board which can fully control advance of gelling, and adhesion power with a base is high, can form various wiring conductors, such as a conductor film and a viahole conductor, minutely and with high precision, and can fully attain wiring-density-izing and high speed signal-ization by extension, can be obtained.

[0034]An amide part in a compound in which control of gelling mentioned above has amide structure, It compares with an acidic functional group (especially carboxyl group) of an organic polymer compound contained in an organic binder, Associative strength with polyvalent metal ion is conspicuous, and polyvalent metal ion which was strong, therefore was eluted into a solution portion of a paste composition, and a compound which has this amide structure react previously, It is because ion bridge construction with an anion of an organic polymer compound and polyvalent metal ion and its three-dimensional network formation are barred.

[0035]This invention is further turned also to a ceramic green sheet. An organic binder in which this ceramic green sheet contains an organic polymer compound which has an acidic functional group, It is characterized by being obtained by fabricating a slurry containing the end of ceramic powder and/or glass powder containing polyvalent metal, and a compound with amide structure to a sheet shaped.

[0036]As the end of ceramic powder it mentioned above, and/or glass powder, For example, a

thing containing at least one sort of polyvalent metal chosen from a group which consists of boron, barium, magnesium, aluminum, calcium, lead, bismuth, copper, zinc, a zirconium, niobium, chromium, strontium, and titanium, and/or its oxide is used.

[0037]This invention is turned also to electronic parts provided with a ceramic layer which calcinates the above ceramic green sheets again.

[0038]This invention is turned also to a manufacturing method of a multilayered ceramic substrate enforced using the above ceramic green sheets. A process of preparing two or more ceramic green sheets which a manufacturing method of this multilayered ceramic substrate requires for this invention, A process of providing a breakthrough in a specific thing of these ceramic green sheets, A process of forming a viahole conductor by giving conductive paste in a breakthrough, A process of forming a conductor film by giving conductive paste on a ceramic green sheet so that it may be connected to a viahole conductor, It is characterized by having a process of producing a raw layered product, and a process of calcinating this raw layered product by laminating two or more ceramic green sheets containing a ceramic green sheet in which a viahole conductor was formed.

[0039]Also in such a ceramic green sheet, a compound which has the amide structure included in a slurry prepared in order to fabricate this achieves the same operation as a case of a paste composition mentioned above, and fully controls advance of gelling.

[0040]In this invention, a monoamide compound or fatty acid amide is suitably used as a compound with amide structure. When fatty acid amide is used, saturated fatty acid amide is used preferably.

[0041]As for a compound with amide structure, in this invention, it is preferred to contain in a slurry for a paste composition or a ceramic green sheet 0.03 % of the weight - 0.5% of the weight.

[0042]As for a slurry for a paste composition or a ceramic green sheet, in this invention, it is preferred that a photosensitive organic component is included further.

[0043]As mentioned above, when it is a case where a paste composition contains a photosensitive organic component and is turned to electronic parts which this invention mentioned above. A functional material film which has a desired pattern can be formed by giving a paste composition on a base, patterning it using photolithography technique, and subsequently calcinating it.

[0044]It is a case where a slurry contains a photosensitive organic component, and when turned to a manufacturing method of a multilayered ceramic substrate which this invention mentioned above, a breakthrough for a viahole conductor can be provided in a ceramic green sheet using photolithography technique.

[0045]As for an organic polymer compound which has an acidic functional group, in this invention, it is preferred that it is an acrylic copolymer which has a carboxyl group in a side

chain.

[0046]As for a slurry for a paste composition or a ceramic green sheet, in this invention, it is preferred that a mono-ol compound is included further.

[0047]As for a slurry for a paste composition or a ceramic green sheet, in this invention, it is preferred that an anion adsorptivity substance which has the character to adsorb an anion of an organic polymer compound contained in an organic binder is included further.

[0048]As for a slurry for a paste composition or a ceramic green sheet, in this invention, it is preferred that a CHIKUSO agent is included further.

[0049]

[Embodiment of the Invention]Hereafter, the slurry for the paste composition or ceramic green sheet concerning this invention is explained more to details in relation to that desirable embodiment.

[0050]In the paste composition or slurry concerning this invention, the monoamide compound in which only one has an amide part is suitably used as a compound which has amide structure. In the case of the compound which has two or more amide parts, if the compound is low molecular weight enough, will not gel it, but in case of with a molecular weights of 1000 or more polymers, It is because the three-dimensional network of polyvalent metal ion and the compound concerned is formed of the amide part in a compound and it may gel.

[0051]A fatty-acid-amide compound can be conveniently used as a compound which has amide structure. That is because the associative strength of the part and polyvalent metal ion becomes strong, when an electron releasing group adjoins the part combined with polyvalent metal, In the fatty-acid-amide compound in which the existing electron-donative aliphatic hydrocarbon chain by a hyperconjugation adjoins an amide part, it is because the associative strength of polyvalent metal ion and an amide part is very strong according to this mechanism.

[0052]As for especially the above-mentioned fatty acid amide, it is desirable that it is saturated fatty acid amide. It is because electron-donative [to a part and an amide part without electronic suction according / the direction whose aliphatic hydrocarbon chain which adjoins an amide part is a saturated-aliphatic-hydrocarbon chain / to conjugate] becomes high.

[0053]Thus, as a compound which has amide structure, For example, the acetic amide, butanoic acid amide, propionic acid amide, valeric-acid amide, hexanoic acid amide, a heptylacid amide, octanamide, decanoic acid amide, nonanoic acid amide, octadecanamide, oleic amide, erucic acid amide, etc. are mentioned.

[0054]There are a method of only mixing the compound which has the above-mentioned amide structure in a paste composition or a slurry as a method of making it contain in a paste composition or a slurry, the method of coating the /glass powder surface in the inorganic powder surface or the end of ceramic powder, etc. After producing the solution which dissolved the compound which has amide structure in a proper organic solvent as the method of coating

the latter powder surface, it is in the state which fed powder into this solution, and it stirs, and it ranks second, suction filtration of this solution is carried out, residue is taken out, and there are a method of drying this residue, etc.

[0055]As a quantity occupied in the paste composition or slurry of the compound which has the above-mentioned amide structure, it is desirable that they are 0.03 % of the weight - 0.5 % of the weight. If gelling cannot be effectively prevented as it is less than 0.03 % of the weight, but it exceeds another side and 0.5 % of the weight, When applying a paste composition on a proper base or fabricating a slurry to a sheet shaped on a proper base, It is because the surface tension to the base of a paste composition or a slurry becomes high and it becomes difficult to apply a paste composition uniformly on a base, or to produce a uniform ceramic green sheet.

[0056]Speaking of the paste composition concerning this invention, as inorganic powder contained there, the mixture of conductive metal powder or conductive metal powder, and glass powder or glass powder and/, or the end of ceramic powder is used.

[0057]As glass powder mentioned above, glass powder with publicly known Howe silicic acid system glass powder etc. can be used. Especially glass powder A SiO_2 -PbO system, a SiO_2 -ZnO system, A SiO_2 - Bi_2O_3 system, a SiO_2 - K_2O system, A SiO_2 - Na_2O system, a SiO_2 -PbO- B_2O_3 system, A SiO_2 -ZnO- B_2O_3 system, a SiO_2 - Bi_2O_3 - B_2O_3 system, A polyvalent metal oxide with valences more than divalent, such as a SiO_2 - K_2O - B_2O_3 system and a SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 system, may be included.

[0058]As the end of ceramic powder it mentioned above, the publicly known ceramic powder end of a glass-ceramics system, a glass multicomputer system, and non-textile glass yarn can be used. It may be in the end of ceramic powder containing a polyvalent metal compound with the valence more than divalent the end of ceramic powder.

[0059]An oxide, boride, a nitride, or a silicide of at least one sort of polyvalent metal chosen from the group which consists of aluminum, Ba, Ti, Sr, Pb, Zr, Mn, Co, nickel, Fe, Y, Nb, La, and Ru as ceramics containing an above-mentioned polyvalent metal compound, for example, etc. is mentioned.

[0060]As conductive metal powder mentioned above, the thing containing at least one sort chosen from the group which consists of gold, silver, copper, platinum, aluminum, palladium, nickel, molybdenum, and tungsten, for example can be used.

[0061]If the thing containing copper, aluminum, palladium, nickel, molybdenum and tungsten which are polyvalent metal, or those mixtures is especially used as conductive metal powder, Ion bridge construction with the ion by this polyvalent metal and the anion of the organic polymer compound which has an acidic functional group, and formation of a three-dimensional network can be controlled effectively.

[0062]Namely, when the metal which constitutes conductive metal powder in the paste composition concerning this invention is polyvalent metal which has a valence more than divalent, When glass powder or the end of ceramic powder is a compound containing the polyvalent metal which has a valence more than divalent, Or the ion of the polyvalent metal which it elutes in a solution in being these both, Ion bridge construction with the anion of the organic polymer compound which has acidic functional groups, such as a carboxyl group, and formation of a three-dimensional network can be controlled, and gelling of a paste composition can be controlled effectively.

[0063]Speaking of the slurry for the ceramic green sheet concerning this invention, the end of ceramic powder and/or glass powder which are contained there, It is desirable that it is the powder containing at least one sort of polyvalent metal chosen from the group which consists of boron, barium, magnesium, aluminum, calcium, lead, bismuth, copper, zinc, a zirconium, niobium, chromium, strontium, and titanium, or its oxide.

[0064]More specifically as the glass powder or the end of ceramic powder it mentioned above, A SiO_2 -PbO system, a SiO_2 -ZnO system, a SiO_2 - Bi_2O_3 system, A SiO_2 - K_2O system, a SiO_2 - Na_2O system, A SiO_2 -PbO- B_2O_3 system, a SiO_2 -ZnO- B_2O_3 system, The powder of various material systems, such as a SiO_2 - Bi_2O_3 - B_2O_3 system, a SiO_2 - K_2O - B_2O_3 system, and a SiO_2 - Na_2O - B_2O_3 system, can be used.

[0065]If the polyvalent metal ion of B, Ba, Mg, aluminum, Ca, Pb, Bi, Cu, Zn, Zr, Nb, Cr, Sr, or Ti is especially eluted in a slurry, Since the anion and polyvalent metal ion of an organic polymer compound which have acidic functional groups, such as a carboxyl group, carry out ion bridge construction and tend to produce gelling, the meaning of the compound which has amide structure in a slurry being made to contain according to this invention, and being able to control that gelling effectively is large.

[0066]As for the slurry for a ceramic green sheet, it is desirable to include glass-ceramics powder or the powder mixture of glass and ceramics. By being able to make possible low temperature sintering of a ceramic green sheet, and low-temperature-sintering-izing a ceramic green sheet in this way by this, It is because simultaneous sintering with the conductor which can use the conductor which contains low melting point metals, such as small silver of specific resistance and copper, for a wiring conductor, and contains such a low melting point metal is attained.

[0067]As a ceramic green sheet concerning this invention, (1). Fabricate the slurry produced by mixing inorganic powder, such as glass powder, with the end of insulator ceramic powder, and an organic binder to a sheet shaped. . Fabricate the slurry produced by mixing inorganic powder, such as glass powder, with an insulator ceramic green sheet, and the end of (2) magnetic-body ceramic powder and an organic binder to a sheet shaped. There are some

which have the various characteristics, such as a dielectric ceramic green sheet which fabricates the slurry produced by mixing inorganic powder, such as glass powder, with a magnetic body ceramic green sheet or (3) dielectric ceramic powder, and an organic binder to a sheet shaped, respectively. As the end of ceramic powder it has such the various characteristics, the charge of a ceramic material for a publicly known ceramic green sheet can be used conventionally.

[0068]The organic binder contained in the slurry for the paste composition or ceramic green sheet concerning this invention may contain organic polymer, an organic solvent, etc. as an ingredient of further others, as long as there is even a thing containing the organic polymer compound which has an acidic functional group. As this organic polymer, polyvinyl alcohol, a polyvinyl butyral, a methacrylate polymer, an acrylic ester polymer, an acrylic acid ester methacrylic-acid-ester copolymer, etc. can be used.

[0069]It is desirable to contain the photosensitive organic component in the slurry for the paste composition or ceramic green sheet concerning this invention. By this, a photosensitive paste composition or a photosensitive ceramic green sheet can be given.

[0070]The photosensitive paste composition constituted in this way, Since the compound which has amide structure is included, while gelling is fully controlled and the stability improves also in any of the paste state before spreading, and the paint film state after spreading / desiccation, The development in photolithography technique can be carried out stably and adhesion with a base can form functional material films, such as a conductor film which are detailed and has various patterns of a thick film, in the good state.

[0071]According to the photosensitive ceramic green sheet, gelling of the slurry for fabricating this is controlled, It can be considered as the ceramic green sheet excellent in dispersibility and processability, simultaneously the detailed and highly precise breakthrough for viaholes by photolithography technique can be easily formed into a ceramic green sheet.

[0072]A photosensitive organic component is publicly known photopolymerization nature or an optical denaturation compound from the former, For example, the mixture of the monomer, oligomer, and optical radical generators, such as an aromatic carbonyl compound, which have reactive functional groups, such as (1) unsaturation group, (2) The mixture of addition condensation nature compounds, such as what is called diazo resin, such as a condensation product of aromatic screw azide and formaldehyde, and (3) epoxy compounds, and photo-oxide generating agents, such as diaryliodonium salt, (4) naphthoquinonediazide system compound, etc. are mentioned.

[0073]Among these especially a desirable thing is a mixture of the monomer, oligomer, and optical radical generators, such as an aromatic carbonyl compound, which have reactive functional groups, such as an unsaturation group.

[0074]As the above-mentioned reactive functional group content monomer / oligomer, and,

[hexandiol doria] [tripropylene glycol doria] Trimethylolpropane triacrylate, stearylacrylate, Tetrahydrofurfuryl acrylate, laurylacrylate, 2-phenoxy ethyl acrylate, Isodecyl acrylate, isooctyl acrylate, tridecyl acrylate, Caprolactone acrylate, ethoxylation nonyl phenol acrylate, 1, 3-butanediol diacrylate, 1, 4-butanediol diacrylate, Diethylene glycol diacrylate, tetraethylene glycol diacrylate, Triethylene glycol diacrylate, ethoxylation bisphenol A diacrylate, propoxy-ized neopentyl glycol diacrylate -- and, [tris (2-hydroxyethyl) isocyanurate doria] ethoxylation trimethylolpropane triacrylate and pentaerythritol -- doria -- KURIRETO, propoxy-ized trimethylolpropane triacrylate, and propoxy-izing -- glyceryl -- doria -- KURIRETO and pentaerythritol tetraacrylate. Ditrimehylolpropanetetraacrylate, dipentaerythritol hydroxy pentaacrylate, Ethoxylation pentaerythritol tetraacrylate, tetrahydrofurfuryl methacrylate, Cyclohexyl methacrylate, isodecyl methacrylate, lauryl methacrylate, Triethylene glycol dimethacrylate, ethylene glycol dimethacrylate, Tetraethylene glycol dimethacrylate, 1, 4-butanediol dimethacrylate, Diethylene-glycol dimethacrylate, 1, 6-hexanedioldimethacrylate, Neopentyl glycol dimethacrylate, 1, 3-butylene-glycol dimethacrylate, ethoxylation bisphenol A dimethacrylate, trimethylolpropanetrimethacrylate, etc. are mentioned.

[0075]As an optical radical generator, benzyl, benzoin ethyl ether, Benzoin isobutyl ether, benzoin iso-propyl ether, Benzophenone, benzoylbenzoic acid, methyl o-benzoylbenzoate, 4-benzoyl- 4' - methyl diphenyl sulfide, benzyl dimethyl ketal, 2-n-butoxy-4-dimethylamino benzoate, 2-chloro thioxan ton, 2, 4-diethylthio xanthone, 2, 4-diisopropyl thioxan ton, An isopropyl thioxan ton, 2-dimethylaminoethyl benzoate, p-dimethylamino ethyl benzoate, p-dimethylamino isoamyl benzoate, 3 and 3' - dimethyl- 4-methoxybenzophenone, 2, 4-dimethyl thioxan ton, 1-(4-dodecylphenyl)-2-hydroxy-isobutane 1-one, The 2 and 2-dimethoxy- 1, 2-diphenylethan 1-one, hydroxycyclohexylphenyl ketone, 2-hydroxy-2-methyl-1-phenylpropan-1-one, 1--2-[[phenyl / 4 -(2-hydroxyethoxy)- /]] hydroxy-2-methyl-1-propan-1-one, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1-one, Methylbenzoyl formate, the 1-phenyl- 1, 2-propanedione-2-(o-ethoxycarbonyl) oxime, 2-benzyl-2-dimethylamino 1-(4-morpholinophenyl)-1-butanone, Bis(2, 6-dimethoxybenzoyl)-2, 4, and 4-trimethyl pentyl phosphine oxide, bis(2, 4, 6-trimethyl benzoyl)phenyl phosphine oxide, etc. are mentioned.

[0076]As for the organic polymer compound contained in the organic binder in the slurry for the organic binder in the paste composition concerning this invention, or a ceramic green sheet, it is desirable that it is an acrylic copolymer which has a carboxyl group in a side chain. With the developing solution of an alkali system or a drainage system, such an organic polymer compound is useful also as a photosensitive organic binder, are easy to dissolve, and The sake, Since development accuracy increases while being able to perform easily the development of a paste film or a ceramic green sheet, it becomes possible to form a more detailed pattern and the breakthrough for viaholes.

[0077]When an organic polymer compound is an acrylic copolymer which has a carboxyl group

in a side chain, the anion by this copolymer and the polyvalent metal ion eluted in a solution carry out ion bridge construction, and a three-dimensional network is easy to be formed. Therefore, the meaning of the compound which has amide structure to such a system being made to contain according to this invention, and being able to control that gelling effectively is large.

[0078]The acrylic copolymer which has a carboxyl group in a side chain can be manufactured by carrying out copolymerization of unsaturated carboxylic acid and the ethylene nature unsaturated compound, for example.

[0079]As above-mentioned unsaturated carboxylic acid, acrylic acid, methacrylic acid, maleic acid, fumaric acid, vinylacetic acid, these anhydrides, etc. can be used.

[0080]On the other hand, as an ethylene nature unsaturated compound, fumarate ester, such as methacrylic acid ester, such as acrylic ester, such as methyl acrylate and ethyl acrylate, methyl methacrylate, and ethyl methacrylate, and fumaric acid monoethyl, etc. can be used.

[0081]An acrylic copolymer may introduce the unsaturated bond of the following gestalten.

(1) What added the acrylic system monomer which this and a reaction are possible to the carboxyl group of the side chain of an acrylic copolymer, for example, has functional groups, such as an epoxy group, in it.

(2) What introduced saturation or unsaturation polyvalent carboxylic anhydride further after making unsaturation monocarboxylic acid react to the acrylic copolymer in which it comes to introduce an epoxy group instead of the carboxyl group of a side chain.

[0082]In the slurry for the paste composition or ceramic green sheet concerning this invention, a mono-ol compound only with one hydroxyl can be added further. in addition -- in the case where a mono-ol compound is added instead of a compound with amide structure in the paste composition or slurry concerning this invention -- gelling -- being certain, although fixed time prevention is carried out, By adding a compound with amide structure like this invention, the period which can prevent gelling can be extended by leaps and bounds, and a homogeneous high paste composition or slurry can be obtained.

[0083]As the above-mentioned mono-ol compound, 1-octyl alcohol, 2-octyl alcohol, Nonyl alcohol, decyl alcohol, 1-methyl cyclohexanol, Trimethyl cyclohexanol, ethylene glycol monoacetate, Diethylene-glycol monobutyl ether, diethylene glycol monoethyl ether, Diethylene-glycol monohexyl ether, diethylene glycol monomethyl ether, Diethylene glycol monomethyl ether, diethylene-glycol monovinyl ether, Dipropylene glycol monomethyl ether, dipropylene glycol monoethyl ether, Dipropyleneglycol monobutyl ether, ethylene glycol isoamyl ether, Ethylene glycol phenyl ether, ethylene glycol benzyl ether, A trimethyl hexanol, tetrahydrofurfuryl alcohol, cresol, Butyl lactate, benzyl alcohol, hydroxyethyl acrylate, phenethyl alcohol, mercaptobutanol, hydroxyethyl methacrylate, hydroxyethyl piperazine, cyclohexanone oxime, hydroxy methoxy allylbenzene, Hydroxy methoxy benzaldehyde, a

hydroxymethylpiperazine, Hydroxypropionitrile, hydroxyacetophenone, hydroxybenzaldehyde, A hydroxyacetophenone, hydroxybenzimidazole, phenylphenol, Hydroxybenzoic acid, hydroxybenzophenone, benzoin, Timor, Hydroxy methoxybenzoic acid, hydroxymethylbenzoic acid, a hydroxymethylpyrone, Hydroxynaphthoic acid, a hydroxynaphthoquinone, hydroxy norbornene dicarboxyimide, Hydroxyphenyl acetic acid, hydroxy phenylglycine, a hydroxyphthalimide, Hydroxy pivalate neopentyl glycol ester, hydroxypropiophenone, hydroxystearic acid, hydroxy amber acid imide, hydroxytoluic acid, pentaerythritol diacrylate monostearate, etc. are mentioned.

[0084]In the paste composition or slurry concerning this invention, the anion adsorptivity substance which has the character to adsorb the anion of an organic polymer compound further can be added further. in the case where an anion adsorptivity substance is added instead of a compound with amide structure in the paste composition or slurry concerning this invention -- gelling -- being certain, although fixed time prevention is carried out, By adding a compound with amide structure like this invention, the period which can prevent gelling can be extended by leaps and bounds, and a homogeneous high paste composition or slurry can be obtained.

[0085]As for the above-mentioned anion adsorptivity substance, it is desirable that it is a particle with a mean particle diameter of 0.01-50 micrometers. An anion adsorptivity substance is efficient in their being the particles which have such particle diameter, and the anion of an organic polymer compound can be adsorbed.

[0086]An anion adsorptivity substance may take the gestalt of inorganic particles or organic particulates.

[0087]As above-mentioned inorganic particles, hydroxyapatite, a hydrotalcite, phosphoric acid zirconium, hydrous antimony oxide, etc. are preferred.

[0088]As organic particulates, can use anion convertibility resin etc. and For example, (1) divinylbenzene, What introduced the 1st class, the 2nd class, the 3rd class, or the 4th class amino group into the parent for the copolymer with acrylate, methacrylate, or acrylonitrile as an ion exchange group, and (2) trivinylbenzene, What introduced the 1st class, the 2nd class, the 3rd class, or the 4th class amino group into the parent for the copolymer with acrylate, methacrylate, or acrylonitrile as an ion exchange group, and (3) trimethylolpropane TORIMETA krill acid ester, The thing which introduced the 1st class, the 2nd class, the 3rd class, or the 4th class amino group into the parent for the copolymer with acrylate, methacrylate, or acrylonitrile as an ion exchange group, and (4) ethylene-glycol dimethacrylate ester, What introduced the 1st class, the 2nd class, the 3rd class, or the 4th class amino group into the parent as an ion exchange group is mentioned in a copolymer with acrylate, methacrylate, or acrylonitrile.

[0089]In the paste composition or slurry concerning this invention, a CHIKUSO agent can be added further. in the case where a CHIKUSO agent is added instead of a compound with

amide structure in the paste composition or slurry concerning this invention -- gelling -- being certain, although fixed time prevention is carried out, By adding a compound with amide structure like this invention, the period which can prevent gelling can be extended by leaps and bounds, and a homogeneous high paste composition or slurry can be obtained.

[0090]Content of the above-mentioned CHIKUSO agent is more preferably made into 0.1 to 10 % of the weight 0.001 to 30% of the weight to a photosensitive paste composition or the slurry whole quantity. It is because the viscosity of a paste will be too high and use will become difficult at less than 0.001 % of the weight, if it is difficult to fully control gelling and it exceeds another side and 30 % of the weight.

[0091]Generally as a CHIKUSO agent, what is called "thickening, sagging ** and the antisetling agent", the "sagging ** and an antisetling agent", or "paints humidity, distribution, and an antisetling agent" can be used.

[0092]As "thickening, sagging ** , and an antisetling agent", the mixture of a vegetable polymerized oil system, a polyether ester type surface-active agent, a hydrogenation castor oil system, a hydrogenation castor oil system, and an AMAIDO system, a fatty-acid-amide-wax system, etc. are mentioned.

[0093]As "sagging ** and an antisetling agent", the mixture of a special fatty acid system, a sulfate ester type and an anionic system surface-active agent, an oxidation polyethylene system, an oxidation polyethylene system, and an AMAIDO system, etc. can be used.

[0094]As "paints humidity, distribution, and an antisetling agent", fatty acid system polyvalent carboxylic acid, The amine salt of polymers polyester, a polyether ester type anionic system surface-active agent, The AMAIDO amine salt of the salt of the long-chain-amine salt of the amount polycarboxylic acid of polymers, long chain polyamino AMAIDO, the salt of polymer acid polyester and long chain polyamino AMAIDO, and phosphoric acid, a special denaturation poly AMAIDO system, a phosphoric ester system surface-active agent, and polymers polyester acid, etc. can be used.

[0095]To the paste composition or slurry concerning this invention, preservation stabilizer, such as polymerization inhibitor, an antioxidant, a color, paints, a defoaming agent, a surface-active agent, ultraviolet absorption material, etc. may be added further suitably if needed.

[0096]The paste composition or slurry concerning this invention, Can use in order to manufacture various electronic parts called chips, such as the circuit boards, multilayered circuit elements, etc., such as a multilayered ceramic substrate, and more specifically, Electronic parts for high frequency circuits, such as a chip capacitor and a chip LC filter, It can use in order to manufacture multilayered ceramic substrates for high frequency modules, such as VCO (Voltage Controlled Oscillator) and PLL (Phase Locked Loop), a piezoelectric component, etc.

[0097]Next, the paste composition concerning this invention describes more concretely the

embodiment of shoes to be applied in order to manufacture the above electronic parts.

[0098]If the paste composition concerning this invention is applied on a proper base by methods, such as screen printing, a paste film can be formed with a desired pattern.

[0099]In this case, when a photosensitive paste composition is used, this by methods, such as screen printing and a spin coat method. After applying on a proper base and drying this, for example, it is not obtained with the conventional screen printing to a paste film by exposing and developing negatives, width and a pitch can give the minute pattern of 50 micrometers or less. Specifically, above-mentioned desiccation is performed on 40-100 °C and the conditions of 10 minutes - 2 hours.

[0100]Therefore, for example, the paste film by the paste composition concerning this invention to a ceramic green sheet as mentioned above, Electronic parts like the circuit board or a circuit element provided with the functional material film which comprised a thick film can be manufactured by forming by a desired pattern and heat-treating calcination etc. after an appropriate time.

[0101]In this case, after forming a paste film by having a desired pattern on base materials, such as a polyethylene terephthalate (PET) film, and giving the paste composition concerning this invention, the method of carrying out hot printing of this paste film on a ceramic green sheet may be adopted.

[0102]As the paste film by the paste composition concerning this invention was mentioned above in having and forming a desired pattern on a ceramic green sheet or a base material, What is necessary is just to give a desired pattern to a paste film by exposing and developing negatives, after applying this by methods, such as screen printing and a spin coat method, and drying this, in using a photosensitive paste composition.

[0103]Thus, since the development in photolithography technique can be stably carried out if the paste composition concerning this invention is especially used as a photosensitive paste composition, To electronic circuits, such as a viahole conductor and a conductor film, it can form in a thick film and detailed and the small circuit board excellent in the high frequency characteristic, or a circuit element can be manufactured now for an indispensable wiring conductor. Therefore, it can fully respond to densification, such as high-frequency-chips electronic parts, such as a chip inductor and a chip multilayer capacitor, or improvement in the speed of a signal.

[0104]The ceramic green sheet mentioned above for forming the paste film by the paste composition concerning this invention may usually fabricate the slurry which mixed the end of ceramic powder, and an organic vehicle to a sheet shaped, and may mix glass powder further if needed.

[0105]As the above-mentioned end of ceramic powder, for example The end of insulating ceramic powder, such as aluminum₂O₃, Dielectric ceramic powder, such as BaTiO₃, a nickel

zinc ferrite, Ferrite series powder, such as a nickel zinc copper ferrite, RuO_2 , The end of piezo electric crystal ceramic powder, such as conductive ceramic powder, such as a multiple oxide of $\text{Pb}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, $\text{Bi}_2\text{Ru}_2\text{O}_7$, and Mn-Co-nickel, and PZT, etc. can be chosen suitably, and can be used.

[0106]So that it may explain in detail in the embodiment about the manufacturing method of the multilayered ceramic substrate mentioned later, By mixing the photosensitive organic component to the organic vehicle contained in the slurry for obtaining a ceramic green sheet, A photosensitive thing may be used as a ceramic green sheet, and the detailed breakthrough for viaholes may be formed in this with photolithography technique.

[0107]Next, the desirable embodiment about the manufacturing method of the multilayered ceramic substrate concerning this invention is described, referring to drawing 1.

[0108]The multilayered ceramic substrate 1 shown in drawing 1 has a laminated structure provided with the insulation layers 2, 3, 4, 5, 6, and 7 and the dielectric layers 8 and 9. The multilayered ceramic substrate 1 forms the various inner conductor layers 10 and the viahole conductors 11 in an inside, and forms some outer-conductor films 12 on an outside surface again.

[0109]Of the specific thing of the inner conductor layer 10 and the viahole conductor 11 which were mentioned above, capacitor element C, coil element L, a stripline, etc. are formed in the inside of the multilayered ceramic substrate 1.

[0110]On the one side principal surface of the multilayered ceramic substrate 1, the chips 13, such as a chip capacitor, the thick film resistor 14, and the semiconductor IC 15 grade are provided, and these are electrically connected with the specific inner conductor layer 10 via the outer-conductor film 12 and the viahole conductor 11 of correspondence.

[0111]This multilayered ceramic substrate 1 can be manufactured as follows, for example.

[0112]First, the slurry for insulator ceramic green sheets which gave photosensitivity is prepared by mixing the organic binder containing the organic polymer compound and photosensitive organic component which have glass powder and the end of ceramic powder, and an acidic functional group, and a compound with amide structure. The slurry for dielectric ceramic green sheets which gave photosensitivity is prepared similarly.

[0113]Subsequently, fabricate each obtained slurry to a sheet shaped with a doctor blade method etc., it is made to dry at the temperature of 50-150 **, and a photosensitive insulator ceramic green sheet and photosensitive dielectric ceramic green sheet are produced, respectively.

[0114]Subsequently, on the specific thing of each ceramic green sheet produced in this way, it has a predetermined pattern and printing etc. give the conductive paste used as the inner conductor layer 10 for constituting capacitor element C, coil element L, etc.

[0115]The viahole conductor 11 is formed in the specific thing of each ceramic green sheet.

Therefore, first, via a photo mask, expose the pattern for the breakthrough for viaholes 50 micrometers in diameter, and it ranks second, After forming the breakthrough for viaholes by performing the development by an alkaline aqueous solution etc. and removing an unnecessary part, filling up the breakthrough for viaholes with conductive paste is performed.

[0116]Subsequently, after accumulating and sticking by pressure two or more ceramic green sheets containing the ceramic green sheet in which the inner conductor layer 10 and/or the viahole conductor 11 were formed, it calcinates with prescribed temperature.

[0117]Subsequently, if the chip 13 and the semiconductor IC 15 are carried and the thick film resistor 14 is printed after having a predetermined pattern and forming the outer-conductor film 12, the target multilayered ceramic substrate 1 will be completed.

[0118]According to the manufacturing method of the multilayered ceramic substrate 1 mentioned above, the insulation layers 2-7, It can be formed with the photosensitive insulator ceramic green sheet concerning this invention, and can be similarly formed with the photosensitive insulator ceramic green sheet which requires the dielectric layers 8 and 9 for this invention.

[0119]therefore -- in these insulation layers 2-7 and the dielectric layers 8 and 9 -- the detailed viahole conductor 11 -- accuracy -- it is high and can form simply.

[0120]Namely, since according to the photosensitive ceramic green sheet concerning this invention there is little temporal viscosity change by gelling and it is excellent in processability, While controlling the printing blot resulting from viscous degradation, etc. and being able to form the conductive paste film for the inner conductor layer 10 with high precision, the very detailed breakthrough for viaholes especially of 50 micrometers or less in diameter can be formed with high precision less than 150 micrometers in diameter, for example. Since the constituent of the slurry is distributed uniformly, after sintering, it can be precise and can be considered as the insulation layers 2-7 and the dielectric layers 8 and 9 which are high intensity and were excellent in the characteristic.

[0121]Therefore, in the obtained multilayered ceramic substrate 1, while being able to arrange a wiring conductor like the inner conductor layer 10 and the viahole conductor 11 with high density and with high precision, mechanical and the outstanding electrical property are realizable.

[0122]In the above-mentioned manufacturing method, in order to produce the insulation layers 2-7 and the dielectric layers 8 and 9, used the photosensitive ceramic green sheet concerning this invention, but. Either one of an insulation layer and a dielectric layer may be used as a photosensitive ceramic green sheet, and the other may be formed with the ceramic green sheet which does not have photosensitivity.

[0123]It may be made to obtain a multilayered ceramic substrate provided with a magnetic layer in the manufacturing method of the above multilayered ceramic substrates using the

magnetic body ceramic green sheet which was prepared according to this invention and including the end of magnetic body ceramic powder. For example, in drawing 1, if the insulation layer 5 is transposed to a magnetic layer, inductance of coil element L can be made higher by the inner conductor layer 10 of the shape of a coil pattern formed in relation to this magnetic layer.

[0124]In the manufacturing method of the multilayered ceramic substrate 1 mentioned above, the paste composition concerning this invention mentioned above for formation of the inner conductor layer 10 and the outer-conductor film 12 may be used. That is, if it has a desired pattern and forms on each ceramic green sheet by the method which mentioned above the paste film which consists of a paste composition concerning this invention, the inner conductor layer 10 in the multilayered ceramic substrate 1 will be given with this paste film. If a desired pattern is had and formed in the surface of the multilayered ceramic substrate 1 after calcination by the method which mentioned above the paste film which consists of a paste composition concerning this invention, the outer-conductor film 12 will be given with this paste film.

[0125]The manufacturing method of a multilayered ceramic substrate which was mentioned above is applicable also to the manufacturing method of electronic parts like a multilayered circuit element.

[0126]In order to manufacture a multilayered ceramic substrate or a multilayered circuit element, as mentioned above, it is not based on the method of laminating two or more ceramic green sheets in which the desired inner conductor layer 10 and the viahole conductor 11 were formed, After forming a conductor film in tops, such as a substrate and a base material, using the paste composition concerning this invention, Apply the mixture containing a proper functional material and organic binder, and it repeats forming a viahole conductor with the paste composition concerning this invention if needed, A multilayered circuit board or a multilayered circuit element can also be manufactured by producing a laminated-structure thing and heat-treating calcination etc. to this laminated-structure thing.

[0127]As an above-mentioned functional material, the end of ceramic powder, the thing which added glass powder to this, the powder which consists of conductive metals, such as copper and silver, depending on the case, etc. can be used.

[0128]Hereafter, the composition and the effect of this invention are more concretely explained according to the example of an experiment.

[0129]

[The example 1 of an experiment] First, the example 1 of an experiment explains the paste composition concerning this invention.

[0130]Each paste composition concerning the following Examples 1 thru/or Examples 13 was produced.

[0131]Kneading by 3 roll mills was performed after mixing the various ingredients of the presentation of the primary example, and loadings, and it was considered as the photosensitive paste composition.

[0132]the copolymerization ratio of <organic binder> methacrylic acid / methyl methacrylate -- a weight reference -- 25/75 of copolymers (weight-average-molecular-weight =50.) 000): 2.0 g <conductive metal powder> copper powder. (Mean particle diameter of 3 micrometers) :. 4-Diethylthio Xanthone: 15.0g <reactive functional group content monomer> trimethylolpropane triacrylate: -- 1.0g<photopolymerization initiator>2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1-one: -- 0.4g2. 0.1g <organic solvent> chill carbitol acetate: -- 4.0g <compound with amide structure> octadecanamide: -- 0.01g <ultraviolet absorption material> azo red pigment: -- the photosensitive paste composition was produced like Example 1 except not adding 0.1g example 2 octadecanamide.

[0133]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having added the phosphoric acid 0.1g instead of 0.01 g of example 3 octadecanamide.

[0134]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having added 0.02 g of benzotriazol instead of 0.01 g of example 4 octadecanamide.

[0135]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having added the acetic acid 1.0g instead of 0.01 g of example 5 octadecanamide.

[0136]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having used 3-methoxy-3-methylbutanol instead of example 6 octadecanamide.

[0137]12.0 g is used for example 7 conductive metal powder instead of the copper powder 15.0g in the end (mean particle diameter of 3 micrometers) of silver dust, The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except furthermore having added 0.9 g of SiO_2 - PbO - B_2O_3 system glass powder (boric acid content of 17 % of the weight, mean particle diameter of 3 micrometers) as glass powder.

[0138]The photosensitive paste composition was produced like Example 7 except not adding example 8 octadecanamide.

[0139]The photosensitive paste composition was produced like Example 7 except having added the phosphoric acid 0.1g instead of 0.01 g of example 9 octadecanamide.

[0140]The photosensitive paste composition was produced like Example 7 except having added 0.02 g of benzotriazol instead of 0.01 g of example 10 octadecanamide.

[0141]The photosensitive paste composition was produced like Example 7 except having added the acetic acid 1.0g instead of 0.01 g of example 11 octadecanamide.

[0142]The photosensitive paste composition was produced like Example 7 except having used 3-methoxy-3-methylbutanol instead of example 12 octadecanamide.

[0143]Example 13 conductive metal powder is not added, but it is SiO_2 - PbO - B_2O_3 system glass powder (17 % of the weight of boric acid content) as glass powder. Except [all] having

added 5.0 g of $\text{SiO}_2\text{-K}_2\text{O-B}_2\text{O}_3$ system glass powder (17% of a boric acid content, mean-particle-diameter 3 μm) instead of 3-micrometer 0.9-g mean particle diameter, the photosensitive paste composition was produced like Example 7.

[0144]The photosensitive paste composition was produced like Example 13 except not adding example 14 octadecanamide.

[0145]The photosensitive paste composition was produced like Example 13 except having added the phosphoric acid 0.1g instead of 0.01 g of example 15 octadecanamide.

[0146]The photosensitive paste composition was produced like Example 13 except having added 0.02 g of benzotriazol instead of 0.01 g of example 16 octadecanamide.

[0147]The photosensitive paste composition was produced like Example 13 except having added the acetic acid 1.0g instead of 0.01 g of example 17 octadecanamide.

[0148]The photosensitive paste composition was produced like Example 13 except having used 3-methoxy-3-methylbutanol instead of example 18 octadecanamide.

[0149]The photosensitive paste composition was produced like Example 13 except not having added example 19 glass powder but having added 5.0 g of nickel zinc copper ferrites as inorganic powder.

[0150]The photosensitive paste composition was produced like Example 19 except not adding example 20 octadecanamide.

[0151]The photosensitive paste composition was produced like Example 19 except having added the phosphoric acid 0.1g instead of 0.01 g of example 21 octadecanamide.

[0152]The photosensitive paste composition was produced like Example 19 except having added 0.02 g of benzotriazol instead of 0.01 g of example 22 octadecanamide.

[0153]The photosensitive paste composition was produced like Example 19 except having added the acetic acid 1.0g instead of 0.01 g of example 23 octadecanamide.

[0154]The photosensitive paste composition was produced like Example 19 except having used 3-methoxy-3-methylbutanol instead of example 24 octadecanamide.

[0155]As example 25 inorganic powder, instead of 5.0 g of nickel zinc copper ferrites, The photosensitive paste composition was produced like Example 19 except having added 3.0 g of $\text{SiO}_2\text{-PbO-B}_2\text{O}_3$ system glass powder (17% of boric acid content), and a RuO_2 [2.0g] (resistor) mixture.

[0156]The photosensitive paste composition was produced like Example 25 except not adding example 26 octadecanamide.

[0157]The photosensitive paste composition was produced like Example 25 except having added the phosphoric acid 0.1g instead of 0.01 g of example 27 octadecanamide.

[0158]The photosensitive paste composition was produced like Example 25 except having added 0.02 g of benzotriazol instead of 0.01 g of example 28 octadecanamide.

[0159]The photosensitive paste composition was produced like Example 25 except having

added the acetic acid 1.0g instead of 0.01 g of example 29 octadecanamide.

[0160]The photosensitive paste composition was produced like Example 25 except having used 3-methoxy-3-methylbutanol instead of example 30 octadecanamide.

[0161]Next, each photosensitive paste composition of Example 1 and Example 7 was applied by the spin coater on the alumina insulating substrate, these each was dried at 100 ** for 1 hour, and the coat of 20-micrometer thickness was formed. Subsequently, exposing treatment was performed after neglecting the obtained coat for 24 hours. Here, it let the mask in which the pattern of line/space (last shipment) =20 / 20 (micrometer) was drawn pass, and irradiated with the beam of light of the high-pressure mercury-vapor lamp with the light exposure of 250 mJ/cm². Then, the pattern of last shipment=20 / 20 (micrometer) was able to be obtained by performing the present processing image by sodium carbonate solution. And after performing degreasing treatment, it was able to calcinate in 900 ** and N₂ atmosphere, and the conductive pattern of last shipment=10 / 30 (micrometer) was able to be formed.

[0162]In accordance with the same method as the case of the above-mentioned example 1 and Example 7, apply the photosensitive paste composition of Example 13, dry, form the coat of 20-micrometer thickness, and it ranks second, After neglecting the obtained coat for 24 hours, exposing treatment was carried out and the pattern of last shipment=20 / 20 (micrometer) was formed by carrying out a development. And this was calcinated in 850 ** and the air and the nonconductor pattern of last shipment=10 / 30 (micrometer) was obtained.

[0163]The photosensitive paste composition of Example 19 was applied in accordance with the same method as the case of the above-mentioned example 1 and Example 7, it dried and the coat of 20-micrometer thickness was formed. Subsequently, exposing treatment was performed after neglecting the obtained coat for 24 hours. Here, it let the mask in which the pattern for the breakthrough for viaholes 20 micrometers in diameter was drawn pass, and irradiated with the beam of light of the high-pressure mercury-vapor lamp with the light exposure of 250 mJ/cm². Then, the breakthrough for viaholes 20 micrometers in diameter was produced by performing the development by sodium carbonate solution. After filling up the breakthrough for viaholes with a conductive paste constituent, it calcinated in 950 ** and the air and a viahole conductor 30 micrometers in diameter was formed.

[0164]The photosensitive paste composition of Example 25 was applied by the spin coater method on the alumina insulating substrate, this was dried at 100 ** for 1 hour, and the coat of 30-micrometer thickness was formed. Subsequently, exposing treatment was performed after neglecting the obtained coat for 24 hours. Here, it let the mask in which the pattern of the square of a 30-micrometer angle was drawn pass, and irradiated with the beam of light of the high-pressure mercury-vapor lamp with the light exposure of 250 mJ/cm². Then, the 30micrometerx30micrometerx30micrometer cube structure was able to be obtained by

performing the development by sodium carbonate solution. And this was calcinated in 850 °C and the air and the 20micrometerx20micrometerx20micrometer resistor was obtained. It was 16k Ω when the electrical resistance of this resistor was measured.

[0165]The state of preservation was evaluated at each [immediately after production and of one day, three days, one week, one month, two months, three months, four months, five months, and six months after] time under the temperature of 20 °C, and in the air about each photosensitive paste composition of Example 1, Example 7, Example 13, Example 19, and Example 25. As a result, the photosensitive paste composition by these examples was not gelled at which time. That is, it was possible to have performed spreading by a spin coater on an insulating substrate at each [immediately after production and of one day, three days, one week, one month, two months, three months, four months, five months, and six months after] time, and to have performed pattern formation by photolithography technique.

[0166]On the other hand, the conditions same with having mentioned above estimated the preservation stability of each photosensitive paste composition of Examples 2-6, Examples 8-12, Examples 14-18, Examples 20-24, and Examples 26-30.

[0167]These evaluation results are shown in the following table 1. A photosensitive paste composition does not gel "O" in Table 1, but it means having been in the state which can be applied. The photosensitive paste composition is gelling "x" and it means having been in the state which cannot be applied.

[0168]

[Table 1]

例	直後	1日 後	3日 後	1週 間後	1ヶ月 後	2ヶ月 後	3ヶ月 後	4ヶ月 後	5ヶ月 後	6ヶ月 後
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
2	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
3	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
4	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
5	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
6	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
7	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
8	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
9	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
10	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
11	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
12	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
13	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
14	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
15	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
16	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
17	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
18	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
19	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
20	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
21	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
22	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
23	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
24	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
25	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
26	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
27	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
28	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
29	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×
30	○	×	×	×	×	×	×	×	×	×

[0169]From Table 1, like Examples 2-6, Examples 8-12, Examples 14-18, Examples 20-24, and Examples 26-30, Although gelling was prevented immediately after the production and the photosensitive paste composition containing antigelling agents other than a compound with the photosensitive paste composition which does not contain a compound with amide structure at all, or amide structure showed good stability, Except for each photosensitive paste composition of Examples 6, 12, 18, 24, and 30, it turns out that gelling is beginning to arise temporally.

[0170]The pattern formation of last shipment=20 / 20 (micrometer) was tried like the case of Example 1, Example 7, and Example 13 about each photosensitive paste composition of Example 6, Example 12, and Example 18. Production of 20 micrometers in diameter a viahole conductor was tried like the case of Example 19 about the photosensitive paste composition of Example 24. Production of the 20micrometerx20micrometerx20micrometer resistor was tried

like the case of Example 25 about the photosensitive paste composition of Example 30. And the stability at the time of a development was evaluated about the coat by each photosensitive paste composition of Example 6, Example 12, Example 18, Example 24, and Example 30.

[0171]The evaluation result of each photosensitive paste composition of the above-mentioned example 6, Example 12, Example 18, Example 24, and Example 30 is shown in following Table 2 with the evaluation result of each photosensitive paste composition by Example 1, Example 7, Example 13, Example 19, and Example 25. "O" in Table 2 means that the unexposed part was able to be eluted to the developing solution and pattern formation was able to be performed good. Although the unexposed part is eluted in part to the developing solution, "***" in Table 2 means that pattern formation was not fully able to be performed, and means what as for "x" an unexposed part was not eluted to a developing solution and pattern formation was not able to carry out.

[0172]

[Table 2]

例	結果
1	○
6	×
7	○
12	△
13	○
18	△
19	○
24	×
25	○
30	×

[0173]According to each photosensitive paste composition by Example 1, Example 7, Example 13, Example 19, and Example 25 which contained the compound with amide structure from Table 2, it turns out that the unexposed part was easily eluted to the developing solution, and the pattern excellent in shapeability has been formed.

[0174]On the other hand, like Example 6, Example 12, Example 18, Example 24, and Example 30, when an antigelling agent was 3-methoxy-3-methylbutanol, an unexposed part was not fully eluted to a developing solution, and good pattern formation of shapeability was not completed. 3-methoxy-3-methylbutanol evaporates from a coat after spreading of a photosensitive paste composition at the time of the drying process, and this is considered to be because for gelling prevention ability to have deteriorated temporally.

[0175]Each paste composition concerning the following Examples 31 thru/or Examples 36 was produced.

[0176]Example 31 octadecanamide was not added, but the quantity of ethylcarbitol acetate

was 1.0 g, and the photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having added the dipropylene glycol monomethyl ether 4.0g as a mono- ol compound.

[0177]The photosensitive paste composition was produced like Example 31 except having added 0.01 g of example 32 octadecanamide.

[0178]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except not having added example 33 octadecanamide but having added 0.1 g of hydroxyapatite (mean particle diameter of 5 micrometers).

[0179]The photosensitive paste composition was produced like Example 33 except having added 0.01 g of example 34 octadecanamide.

[0180]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except not having added example 35 octadecanamide but having added the CHIKUSO agent (DISUPARON 305, made in Kusumoto Chemicals: hydrogenation castor oil system) 0.1g.

[0181]The photosensitive paste composition was produced like Example 35 except having added 0.01 g of example 36 octadecanamide.

[0182]As mentioned above, the preservation stability of each photosensitive paste composition of Examples 31-36 was evaluated. Preservation of a photosensitive paste composition was performed under 20 °C and in the air. The evaluation result is shown in the following table 3. "O" and "x" as used in Table 3 mean being the same as that of "O" and "x" which were shown in Table 1 respectively.

[0183]

[Table 3]

例	直後	1日 後	3日 後	1週 間後	1ヶ月 後	2ヶ月 後	3ヶ月 後	4ヶ月 後	5ヶ月 後	6ヶ月 後	12ヶ月 後
31	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
32	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
33	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
34	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
35	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×	×
36	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○

[0184]Even if it is a photosensitive paste composition which does not contain at all the compound which has amide structure like Example 31, Example 33, and Example 35 from Table 3, When a mono- ol compound, hydroxyapatite, or a CHIKUSO agent was contained, gelling was prevented from the production till two months, and good stability was shown, but it turns out that gelling is beginning to arise temporally.

[0185]On the other hand, in each photosensitive paste composition which added octadecanamide like Example 32, Example 34, and Example 36 as a compound which has amide structure further. It turns out that gelling is prevented from the production to 12 months, good stability is shown, and paste stability can be improved by leaps and bounds by adding a

compound with amide structure.

[0186]Each paste composition concerning the following Examples 37 and Examples 38 was produced:

[0187]as a compound with example 37 amide structure -- instead of [of 0.01 g of octadecanamide] -- the copolymer (a copolymerization ratio -- a weight reference -- the copolymer of 25/70/5.) of methacrylic acid / methyl methacrylate / acrylic acid amide The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having added weight-average-molecular-weight =5,000 0.1g.

[0188]As a compound with example 38 amide structure, the photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having added 0.1 g of acrylic acid amide instead of 0.01 g of octadecanamide.

[0189]As mentioned above, the preservation stability of each photosensitive paste composition of Example 37 and Example 38 was evaluated. Preservation of a photosensitive paste composition was performed under 20 ** and in the air. The evaluation result is shown in the following table 4 with the evaluation result of the photosensitive paste composition by Example 1. "O" and "x" as used in Table 4 mean being the same as that of "O" and "x" which were shown in Table 1 respectively.

[0190]

[Table 4]

例	直後	1日 後	3日 後	1週 間後	1ヶ月 後	2ヶ月 後	3ヶ月 後	4ヶ月 後	5ヶ月 後	6ヶ月 後
1	○	○	○	○	○	○	○	○	○	○
37	○	○	○	○	○	○	×	×	×	×
38	○	○	○	○	○	○	○	×	×	×

[0191]Table 4 shows that gelling is beginning to arise temporally although the photosensitive paste composition which does not contain a monoamide compound as a compound which has amide structure like Example 37 prevented gelling for two months from the production and showed good stability.

[0192]Although the photosensitive paste composition which does not contain saturated fatty acid amide as a compound with amide structure like Example 38 prevented gelling for three months from the production and showed good stability, it turns out that gelling is beginning to arise temporally.

[0193]The paste composition concerning the following examples 39 was produced.

[0194]The paste composition was produced like Example 1 except not adding 1.0 g of example 39 trimethylolpropane triacrylate, 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1-one 0.4g and 2, and 0.1 g of 4-diethylthio xanthone. [0195]Subsequently, the pattern was formed with screen printing on the alumina insulating substrate using the paste composition of

Example 39, this was dried at 100 °C for 1 hour, and the pattern of last shipment=100 / 100 (micrometer) was formed. Subsequently, after neglecting this alumina insulating substrate for 24 hours, it calcinated in 900 °C and N₂ atmosphere, and the conductive pattern of last shipment=80 / 120 (micrometer) was formed.

[0196]The state of preservation in each [immediately after production and of one day, three days, one week, and one month after] time was evaluated in the temperature of 20 °C, and the air about the paste composition of Example 39. As a result, the paste composition by this example 39 was not gelled at which time. That is, it was possible to have performed coat formation by screen-stencil on a substrate at each [immediately after production and of one day, three days, one week, and one month after] time.

[0197]Each paste composition concerning the following Examples 40 thru/or Examples 44 was produced.

[0198]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having changed the addition of octadecanamide so that it might become 0.02% of the weight about the rate of occupying in the paste composition of example 40 octadecanamide.

[0199]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having changed the addition of octadecanamide so that it might become 0.03% of the weight about the rate of occupying in the paste composition of example 41 octadecanamide.

[0200]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having changed the addition of octadecanamide so that it might become 0.4% of the weight about the rate of occupying in the paste composition of example 42 octadecanamide.

[0201]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having changed the addition of octadecanamide so that it might become 0.5% of the weight about the rate of occupying in the paste composition of example 43 octadecanamide.

[0202]The photosensitive paste composition was produced like Example 1 except having changed the addition of octadecanamide so that it might become 0.6% of the weight about the rate of occupying in the paste composition of example 44 octadecanamide.

[0203]As mentioned above, the preservation stability in each [immediately after production of each photosensitive paste composition of Examples 40-44 and of one day, three days, one week, two weeks, three weeks, and one month after] time was evaluated. Preservation of a photosensitive paste composition was performed under 20 °C and in the air. The evaluation result is shown in the following table 5 with the evaluation result of the photosensitive paste composition by Example 1. "O" and "x" as used in Table 5 mean being the same as that of "O" and "x" which were shown in Table 1 respectively.

[0204]

[Table 5]

例	直後	1日 後	3日 後	1週 間後	2週 間後	3週 間後	1ヶ月 後
40	○	○	○	○	○	×	×
41	○	○	○	○	○	○	○
1	○	○	○	○	○	○	○
42	○	○	○	○	○	○	○
43	○	○	○	○	○	○	○
44	○	○	○	○	○	○	○

[0205]With reference to Table 5, the content of a compound with amide structure like Examples 41-44 0.03% of the weight or more of a photosensitive paste composition, Also in which [immediately after production and of one day, three days, one week, two weeks, three weeks, and one month after] time, It was possible to have not gelled, to have performed spreading by a spin coater on an insulating substrate also in any at these times, and to have performed pattern formation by photolithography technique.

[0206]On the other hand, like Example 40, although two weeks after immediately after the production prevented gelling and the content of the compound with amide structure showed good stability from Table 5, as for less than 0.03% of the weight of a photosensitive paste composition, it turns out that gelling is beginning to arise temporally.

[0207]The uniformly coating nature of each photosensitive paste composition of Examples 40-44 was evaluated. Here, uniformly coating nature was evaluated with the uniformly coating nature at the time of applying a paste composition on a polyethylene terephthalate film using a doctor blade method.

[0208]The evaluation result is shown in the following table 6 with the evaluation result of the photosensitive paste composition by Example 1. The surface tension of "O" of a photosensitive paste composition is weak, and it means that it was able to apply uniformly. [as used in Table 6] The surface tension of "x" of a photosensitive paste composition is strong, and it means that it was not able to apply uniformly.

[0209]

[Table 6]

例	結果
40	○
41	○
1	○
42	○
43	○
44	×

[0210]According to each photosensitive paste composition according [the content of a compound with amide structure] to 0.5 or less % of the weight of Example 1 and Examples

40-43, the surface tension of a photosensitive paste composition is weak, and Table 6 shows that it was able to apply uniformly.

[0211]On the other hand, in the case of the photosensitive paste composition in which the content of a compound with amide structure exceeds 0.5 % of the weight like Example 44, the surface tension of a photosensitive paste composition is strong, and it turns out that it was not able to apply uniformly.

[0212]

[The example 2 of an experiment] Next, the example 2 of an experiment explains the ceramic green sheet concerning this invention.

[0213]Each ceramic green sheet concerning the following Examples 1 thru/or 3 and comparative examples 1 thru/or 3 was produced.

[0214]Example 1 (insulator ceramic green sheet)

The Howe silicic acid system glass powder 37.3g, the alumina powder 24.9g, the carboxyl group content acrylic organic binder 6.2g, 3.1 g of ethanol and the slurry which mixed and obtained 0.01 g of octadecanamide were fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 more **, and the insulator ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0215]Example 2 (dielectric ceramic green sheet)

The Howe silicic acid system glass powder 6.2g, the barium titanate 56.0g, the carboxyl group content acrylic organic binder 6.2g, 3.1 g of ethanol and the slurry which mixed and obtained 0.01 g of octadecanamide were fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 more **, and the dielectric ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0216]example 3 (magnetic body ceramic green sheet)

The Howe silicic acid system glass powder 6.2g, 56.0 g of nickel zinc ferrites, The carboxyl group content acrylic organic binder 6.2g, 3.1 g of ethanol, And the slurry which mixed and obtained 0.01 g of octadecanamide was fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 **, and the magnetic body ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0217]Comparative example 1 (insulator ceramic green sheet)

Except not mixing octadecanamide, the same slurry as Example 1 was fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 more **, and the insulator ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0218]Comparative example 2 (dielectric ceramic green sheet)

Except not mixing octadecanamide, the same slurry as Example 2 was fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 more **, and the dielectric ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0219]Comparative example 3 (magnetic body ceramic green sheet)

Except not mixing octadecanamide, the same slurry as Example 3 was fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 **, and the magnetic body ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0220]As mentioned above, after degreasing each ceramic green sheet of Examples 1-3 and the comparative examples 1-3, it calcinated in 900 ** and the air. And the anti-chip box intensity and density of the ceramic substrate (sintered compact) after the obtained calcination were measured. The measurement result is shown in the following table 7.

[0221]

[Table 7]

	抗折強度 (MPa)	密度 (g/cm ³)
実施例1	245	3.03
実施例2	170	5.75
実施例3	140	5.80
比較例1	220	2.95
比較例2	150	5.67
比較例3	110	5.55

[0222]The insulator ceramic green sheet by each, dielectric ceramic green sheet, and magnetic body ceramic green sheet of Examples 1-3 are excellent in the balance of anti-chip box intensity and density, their intensity is large, and Table 7 shows excelling in substrate properties.

[0223]On the other hand, since the various ceramic green sheets by each of the comparative examples 1-3 do not contain the octadecanamide which is a compound with amide structure, anti-chip box intensity is small, or the density of a sintered carrier has become small. This means that the slurry for ceramic green sheets became uneven by gelling.

[0224]The photosensitive ceramic green sheet applied to each of Examples 4-6 and the comparative examples 4-6 which gave photosensitivity as follows was produced.

[0225]Example 4 (photosensitive insulator ceramic green sheet)

The Howe silicic acid system glass powder 37.3g, the alumina powder 24.9g, the carboxyl group content acrylic organic binder 6.2g, 3.1 g of ethanol, 3.0 g of trimethylolpropane triacrylate, 1.2 g of 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1-one, 2, 0.3 g of 4-diethylthio xanthone, and the slurry that mixed and obtained 0.01 g of octadecanamide were fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 more **, and the photosensitive insulator ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0226]Example 5 (photosensitive dielectric ceramic green sheet)

The Howe silicic acid system glass powder 6.2g, the barium titanate 56.0g, the carboxyl group

content acrylic organic binder 6.2g, 3.1 g of ethanol, 3.0 g of trimethylolpropane triacrylate, 1.2 g of 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1-one, 2, 0.3 g of 4-diethylthio xanthone, and the slurry that mixed and obtained 0.01 g of octadecanamide were fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 more **, and the photosensitive dielectric ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0227]Example 6 (photosensitive magnetic body ceramic green sheet)

The Howe silicic acid system glass powder 6.2g, 56.0 g of nickel zinc ferrites, The carboxyl group content acrylic organic binder 6.2g, 3.1 g of ethanol, 3.0 g of trimethylolpropane triacrylate, 1.2 g of 2-methyl-1-[4-(methylthio) phenyl]-2-morpholinopropane 1-one, 2, 0.3 g of 4-diethylthio xanthone, and the slurry that mixed and obtained 0.01 g of octadecanamide were fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 **, and the photosensitive magnetic body ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0228]Comparative example 4 (photosensitive insulator ceramic green sheet)

Except not mixing octadecanamide, the same slurry as Example 4 was fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 more **, and the photosensitive insulator ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0229]Comparative example 5 (photosensitive dielectric ceramic green sheet)

Except not mixing octadecanamide, the same slurry as Example 5 was fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 more **, and the photosensitive dielectric ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0230]Comparative example 6 (photosensitive magnetic body ceramic green sheet)

Except not mixing octadecanamide, the same slurry as Example 6 was fabricated to the sheet shaped with the doctor blade method, was dried at 100 **, and the photosensitive magnetic body ceramic green sheet with a sheet thickness of 30 micrometers was obtained.

[0231]As mentioned above, it let the mask in which the pattern for the breakthrough for viaholes 30 micrometers in diameter was drawn pass to the ceramic green sheet concerning Examples 4-6 and the comparative examples 4-6, and it was irradiated with the beam of light of the high-pressure mercury-vapor lamp with the light exposure of 250 mJ/cm^2 . Then, the breakthrough for viaholes 30 micrometers in diameter was produced by performing development by sodium carbonate solution. And this breakthrough for viaholes was filled up with the conductive material, and after degreasing, it calcinated in 900 ** and the air.

[0232]The anti-chip box intensity and density of the ceramic substrate after the obtained calcination were measured. The measurement result is shown in the following table 8.

[0233]

[Table 8]

	抗折強度 (MPa)	密度 (g/cm ³)
実施例4	240	2.99
実施例5	150	5.75
実施例6	130	5.80
比較例4	190	2.95
比較例5	100	5.67
比較例6	90	5.55

[0234]Each of insulator ceramic green sheets by each of Examples 4-6, dielectric ceramic green sheets, and magnetic body ceramic green sheets is excellent in the balance of anti-chip box intensity and density, their intensity is large, and Table 8 shows excelling in substrate properties. Although not shown in Table 8, it excelled also in the shapeability of the viahole conductor.

[0235]On the other hand, since the various ceramic green sheets by the comparative examples 4-6 do not contain the octadecanamide which is a compound with amide structure, anti-chip box intensity is small, or the density of a sintered carrier has become small. The shape of the viahole was bad. This means that dispersibility fell and the slurry for ceramic green sheets became uneven by gelling.

[0236]As mentioned above, since gelling does not advance but a uniform slurry is obtained by making the compound which has amide structure like octadecanamide in the slurry for ceramic green sheets contain, The processability outstanding about formation of a viahole conductor or a conductor film was shown, further, a crack did not occur but, as for the ceramic green sheet produced from such a slurry, after calcination was able to obtain the strong ceramic substrate dynamically as a result.

[0237]The photosensitive ceramic green sheet concerning each of Examples 7 and 8 using things other than octadecanamide as a compound which has the amide structure included in the slurry in Example 4 was produced.

[0238]as the compound which has amide structure in example 7 slurry -- instead of [of 0.01 g of octadecanamide] -- the copolymer (a copolymerization ratio -- a weight reference -- the copolymer of 25/70/5.) of methacrylic acid / methyl methacrylate / acrylic acid amide The ceramic green sheet was produced like Example 4 except having added weight-average-molecular-weight =5,000 0.1g.

[0239]The ceramic green sheet was produced like Example 4 as a compound which has amide structure in example 8 slurry except having added 0.1 g of acrylic acid amide instead of 0.01 g of octadecanamide.

[0240]In accordance with the same method as the case of Examples 4-6 and the comparative examples 4-6 which were mentioned above, by performing exposure and development to each ceramic green sheet concerning these Examples 7 and 8, The breakthrough for viaholes 30

micrometers in diameter was produced, and after filling up this breakthrough for viaholes with the conductive material and degreasing, it calcinated in 900 °C and the air.

[0241]The anti-chip box intensity and density of the ceramic substrate after the obtained calcination were measured. The measurement result is shown in the following table 9 with the measurement result of Example 4.

[0242]

[Table 9]

	抗折強度 (MPa)	密度 (g/cm ³)
実施例4	240	2.99
実施例7	210	2.95
実施例8	230	2.97

[0243]From Table 9, the ceramic green sheet by Example 4, Since the octadecanamide which is a monoamide compound and is saturated fatty acid amide as a compound with amide structure is included unlike each [of Examples 7 and 8] case, It excels in the balance of anti-chip box intensity and density, intensity is larger than each [of Examples 7 and 8] case, and it turns out that it excels in substrate properties. Although not shown in Table 9, it excelled also in the shapeability of the viahole conductor.

[0244]The ceramic green sheet concerning each of the following Examples 7-9 and the comparative examples 9-11 was produced.

[0245]The ceramic green sheet was produced like Example 4 except not having added comparative example 7 octadecanamide but having added the dipropylene glycol monomethyl ether 0.5g as a mono-ol compound.

[0246]The ceramic green sheet was produced like the comparative example 7 except having added 0.01 g of example 9 octadecanamide.

[0247]The ceramic green sheet was produced like Example 4 except not having added comparative example 8 octadecanamide but having added 0.1 g of hydroxyapatite (mean particle diameter of 5 micrometers).

[0248]The ceramic green sheet was produced like the comparative example 8 except having added 0.01 g of example 10 octadecanamide.

[0249]The ceramic green sheet was produced like Example 4 except not having added comparative example 9 octadecanamide but having added the CHIKUSO agent (DISUPARON 305, made in Kusumoto Chemicals: hydrogenation castor oil system) 0.1g.

[0250]The ceramic green sheet was produced like the comparative example 9 except having added 0.01 g of example 11 octadecanamide.

[0251]As mentioned above, by performing exposure and development in accordance with the same method as the case of Examples 4-6 and the comparative examples 4-6 which were

mentioned above to each ceramic green sheet of Examples 9-11 and the comparative examples 7-9, The breakthrough for viaholes 30 micrometers in diameter was produced, and after filling up this breakthrough for viaholes with the conductive material and degreasing, it calcinated in 900 ** and the air.

[0252]The anti-chip box intensity and density of the ceramic substrate after the obtained calcination were measured. The measurement result is shown in the following table 10.

[0253]

[Table 10]

	抗折強度 (MPa)	密度 (g/cm ³)
比較例7	250	3.10
実施例9	260	3.15
比較例8	248	3.07
実施例10	256	3.11
比較例9	245	3.06
実施例11	255	3.10

[0254]From Table 10, each ceramic green sheet by Examples 9-11, Since octadecanamide is included as a compound with amide structure unlike the case of the comparative examples 7-9, it excels in the balance of anti-chip box intensity and density, intensity is larger than the comparative examples 7-9, and it turns out that it excels in substrate properties. Although not shown in Table 10, when it was Examples 9-11, it excelled also in the shapeability of the viahole conductor.

[0255]

[Effect of the Invention]The organic binder which contains the organic polymer compound which has an acidic functional group according to the paste composition concerning this invention, And since the compound which has amide structure in the paste composition which mixes the inorganic powder containing polyvalent metal or its compound is made to contain, When applying this on a proper base, also in any of the paste state before spreading, and the paint film state after spreading / desiccation, generating of gelling can fully be controlled, and adhesion power with a base is high, and a detailed functional material film like the conductor film of a thick film can be formed easily.

[0256]If the paste composition especially applied to this invention is made to contain a photosensitive organic component further, as mentioned above, Also in any of the paste state before spreading, and the paint film state after spreading / desiccation, it not only can fully control generating of gelling, but, It is stabilized, and the development by photolithography technique can be carried out, therefore it can have a very detailed pattern, and the functional material film of a thick film can be formed easily with high precision.

[0257]Since the functional material film which has a desired pattern with the paste composition

concerning this invention is formed on the base according to the electronic parts constituted using a paste composition which was mentioned above, While being able to make high adhesion power with the base of this functional material film, electronic parts, such as detailed and the circuit board for which could give the various patterns of the thick film to the functional material film, and wiring-density-izing and high speed signal-ization were attained when a functional material film was a conductor film, can be obtained.

[0258]If it is in the ceramic green sheet concerning this invention, While the slurry for obtaining this contains the end of ceramic powder and/or glass powder containing the organic binder containing the organic polymer compound provided with the acidic functional group, and polyvalent metal, Since the compound with amide structure was included, while gelling of this slurry was controlled, therefore being able to carry forward shaping of a ceramic green sheet smoothly, the obtained ceramic green sheet should be excelled in homogeneity and processability.

[0259]According to the photosensitive ceramic green sheet which contained the photosensitive organic component especially, while being able to form the breakthrough for viaholes minutely and with high precision with photolithography technique, it can be considered as the ceramic green sheet which can enough respond also to the minuteness making of a conductor film.

[0260]According to the electronic parts provided with the ceramic layer which calcinates the above ceramic green sheets, a ceramic layer can be made into what has it. [high the intensity and precise]

[0261]Since the above ceramic green sheets excellent in homogeneity and processability are used according to the manufacturing method of the multilayered ceramic substrate concerning this invention, While a viahole conductor and a wiring conductor like a conductor film can be formed with high density and minutely, a dynamically strong and reliable multilayered ceramic substrate can be obtained.

[0262]If the photosensitive ceramic green sheet containing a photosensitive organic component is used in the manufacturing method of an above-mentioned multilayered ceramic substrate, It can become easier to form the breakthrough for viaholes minutely and with high precision with photolithography technique, and it can be made to contribute to the further densification and minuteness making of a wiring conductor by this.

[Translation done.]

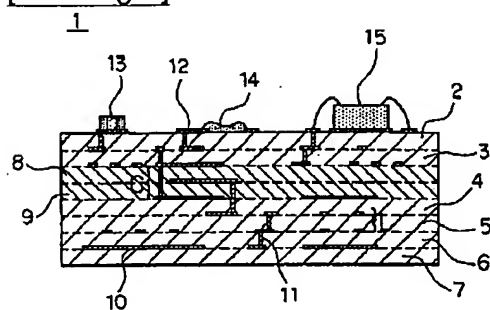
* NOTICES *

JP0 and INPIT are not responsible for any damages caused by the use of this translation.

- 1.This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
- 2.*** shows the word which can not be translated.
- 3.In the drawings, any words are not translated.

DRAWINGS

[Drawing 1]



[Translation done.]